

Estudo da influência das condições de armazenamento nas propriedades e composição do biodiesel

Alexandra Manuela Macedo Balaia

Novembro de 2011

Orientação: Doutora Elisa Ramalho

Agradecimentos

A realização desta dissertação só foi possível com o apoio de algumas pessoas, por isso só me resta agradecer-lhes pelas diferentes contribuições que deram para a realização do trabalho.

À Doutora Elisa Ramalho, pela disponibilidade, motivação e orientação dada em todas as fases deste trabalho.

Ao Doutor Tomás Albergaria e às Engenheiras Marília Baptista e Magda Marques por toda a disponibilidade, interesse, ajuda e apoio em todos os momentos.

À Doutora Leonilde Cristina Morais por me ter facilitado o uso de parte do frigorífico que utiliza, pois sem isso não teria sido possível fazer parte do estudo.

Ao Doutor Eduardo Soares por ter emprestado as células de vidro necessárias para a leitura no espectrofotómetro UV-VIS.

Ao Doutor Paulo Silva pelo apoio dado na realização dos testes no FTIR.

À Vânia Silva por todos os momentos passados no laboratório e por todo o apoio dado ao longo da realização deste trabalho.

À Liliana Truta, ao João Gonçalves e ao Tiago Pinho por toda a amizade e apoio que sempre demonstraram.

À Joana Teixeira e à Andreia Évora pela ajuda continua e muito importante que deram ao longo do trabalho.

Ao João Soares e ao João Ferreira, pelo apoio e ajuda que deram na fase inicial do trabalho.

Por fim, mas não menos importantes, aos meus pais, ao meu irmão e ao meu namorado por todo o apoio, confiança, paciência e compreensão em todos os momentos.

A todos:

Obrigada!

Sumário

O objectivo deste trabalho era a determinação da influência das condições de armazenamento do biodiesel nas suas propriedades e composição.

Para isso foi produzido biodiesel a partir de óleo alimentar usado e armazenado em diferentes condições. O biodiesel foi colocado em frascos de vidro e dividido em três grupos diferentes de temperatura. O primeiro foi colocado a uma temperatura de 6°C (frigorífico) com frascos fechados e expostos ao ar e água. O segundo grupo foi colocado a uma temperatura de 40°C (banho termostático) com frascos fechados, abertos ao ar e abertos ao ar e água. O terceiro e último grupo foi colocado à temperatura ambiente ($18,6 < T < 25,9^{\circ}\text{C}$) e tal como no grupo anterior existiam frascos fechados, abertos ao ar e abertos ao ar e água. O armazenamento foi realizado durante 118 dias (16 semanas) e os parâmetros foram avaliados regularmente.

Os parâmetros estudados foram o teor de ésteres, índice de acidez, índice de iodo, índice de peróxidos, teor de água, viscosidade cinemática a 40°C e absorvância (UV/VIS e FTIR).

Depois da análise dos resultados obtidos verificou-se que para as amostras armazenadas a 40°C e expostas a ar e água, o índice de acidez e viscosidade aumentaram, enquanto o teor de ésteres totais diminuiu. Já o índice de peróxidos aumentou inicialmente, até atingir um valor máximo, apresentando de seguida uma tendência decrescente. O aumento inicial corresponde à formação de hidroperóxidos, já o declínio provavelmente corresponderá à sua degradação e formação de compostos como aldeídos. Os aldeídos por sua vez oxidam e dão origem a ácidos, justificando assim o aumento do índice de acidez. Este índice pode aumentar também devido à hidrólise dos ésteres causada pela presença de água, dando origem a álcoois e ácidos. Em contrapartida para as amostras armazenadas a temperaturas mais baixas os parâmetros mantiveram-se praticamente constantes ao longo do tempo. O índice de iodo não permitiu concluir claramente que houve uma diminuição nas ligações duplas como seria expectável. Ao analisar os cromatogramas obtidos na determinação dos ésteres das amostras armazenadas em contacto com ar e água, a 40°C verifica-se a formação de ácidos gordos a partir dos 81 dias de armazenamento.

Com os resultados obtidos verificou-se que para as amostras colocadas a 40°C e em contacto com ar e água a taxa de oxidação é mais acelerada, fazendo com que o biodiesel perca as características e propriedades iniciais, já no caso das amostras armazenadas a 6°C e em frascos fechados verifica-se que os parâmetros estudados praticamente não sofrem alterações, mantendo quase inalteradas as propriedades e composição do biodiesel ao fim das 16 semanas de estudo.

Assim é possível concluir que para se conseguir manter as características e propriedades do biodiesel durante um armazenamento prolongado é necessário garantir um ambiente fresco de preferência inerte e depósitos completamente secos, de forma a evitar as condições que provocam oxidação.

Palavras-chave: Biodiesel, oxidação, estabilidade, armazenamento

Abstract

The aim of this study was to determine the influence of storage conditions of biodiesel in its properties and composition.

For this purpose it was produced biodiesel from used domestic oil and stored under different conditions. The biodiesel was placed in dark glass flasks and divided into three different groups of temperatures. The first group of flasks was placed at a temperature of 6°C (refrigerator) half of them closed and the other half exposed to air and water. The second group of flasks was placed at a temperature of 40°C (in a thermostatic bath) in flasks, closed, open to air and open to air and water. The third group was stored at room temperature (18.6 <T <25.9°C) and as in the previous group the bottles were closed, opened to air and opened to air and water. The storage was performed for 118 days (16 weeks) and the parameters were assessed regularly.

The studied parameters were the ester content, acid value, iodine value, peroxide value, water content, kinematic viscosity at 40°C and absorbance (UV / VIS and FTIR). After analyzing the results, it was found that for samples stored at 40°C and exposed to air and water, the acid number and viscosity increased, while the total ester content decreased. The initial increase corresponds to the formation of hydroperoxides, and the decline probably corresponds to the degradation and formation of compounds such as aldehydes. The aldehydes in turn oxidize and lead to acids, thus justifying the increase in the acidity level. This index can also increase due to the hydrolysis of the esters caused by the presence of water, forming alcohols and acids. On the other hand, the parameters of the samples that were stored at lower temperatures remained fairly constant over time. By observing the iodine value it is not possible to conclude that there was a clear decrease in double bonds as would be expected. When analyzing the chromatograms obtained in the determination of the ester content of samples stored in contact with air and air and water at 40 ° C, it can be observed the formation of fatty acids in samples stored for more than 81 days.

The results obtained showed that for the samples stored at 40°C and in contact with air and water the oxidation rate is accelerated, making biodiesel lose its characteristics and properties. In the case of samples stored at 6°C in closed flasks it is verified that the same studied parameters remain practically unchanged, maintaining the properties and composition of biodiesel almost unaffected for the 16 weeks period of the study.

Thus, it can be concluded that to maintain the characteristics and properties of the biodiesel during a long storage period it is necessary to ensure a cool environment, preferably inert,

and to use completely dry deposits to avoid the conditions that cause oxidation and hydrolysis.

Key words: Biodiesel, oxidation, stability, storage

Índice

1. Introdução	1
1.1. Objectivos	1
1.2. Enquadramento.....	1
1.3. Estrutura do trabalho.....	2
2. Fundamentação Teórica.....	3
2.1. Biodiesel e sua produção	3
2.2. Oxidação e Estabilidade do biodiesel.....	4
2.3. Métodos de avaliação da oxidação/estabilidade do biodiesel.....	10
2.4. Antioxidantes.....	13
2.5. Comportamento dos ésteres quando ocorre oxidação	14
2.6. Estudos realizados sobre o armazenamento do biodiesel	16
3. Parte Experimental.....	26
3.1. Produção do biodiesel.....	26
3.2. Armazenamento.....	27
3.3. Estudo das propriedades do biodiesel ao longo do tempo.....	28
4. Resultados e discussão.....	38
4.1. Teor de água.....	39
4.2. Índice de Acidez.....	42
4.3. Teor de Ésteres Totais	43
4.4. Teor de Ésteres Oléico, Linoléico, Linolénico	45
4.5. Índice de Iodo.....	47
4.6. Índice de Peróxidos.....	49
4.7. Viscosidade cinemática a 40°C	51
4.8. Absorvância a 363,0 nm.....	52
4.9. Alterações de cor no biodiesel	54
4.10. Espectrofotometria FTIR.....	57
4.11. Visualização da formação de ácidos gordos através da análise de cromatogramas.....	60
5. Conclusões e Propostas para Trabalho Futuro	66
Bibliografia	70
ANEXOS	74
A. Exemplos de Cálculo.....	76
A.1. Produção de biodiesel	76
A.2. Estudo das propriedades do biodiesel ao longo do tempo.....	77

B.	Resultados experimentais obtidos.....	82
C.	Variação da temperatura ambiente ao longo do tempo de armazenamento	112

Índice de Figuras

Figura 2.1: Reacção de transesterificação (Leung, et al., 2010)	3
Figura 2.2: Passos da transesterificação (Adaptado de (Enweremadu, et al., 2009))	3
Figura 2.3: Exemplo da Reacção de Peroxidação (adaptado de (National Renewable Energy Laboratory, 2005))	6
Figura 2.4: Estruturas de cadeias poli-insaturadas: a) Isolada; b) Conjugada (adaptado de (National Renewable Energy Laboratory, 2005))	9
Figura 2.5: Reacção Diels-Alder (Adaptado de (Jain, et al., 2010))	9
Figura 2.6: Mecanismo de acção dos antioxidantes “Quebra – cadeia” (adaptado de (Jain, et al., 2010) e (National Renewable Energy Laboratory, 2005))	13
Figura 3.1: Diferentes tipos de armazenamento estudados : a) $18,6 < T < 25,9^{\circ}\text{C}$ (Temperatura ambiente) ; b) $T=40^{\circ}\text{C}$ (Banho) ; c) $T=6^{\circ}\text{C}$ (Frigorifico)	28
Figura 3.2: Esquema de um viscosímetro Cannon Fenske	35
Figura 4.1: Teor de água obtido ao longo do tempo	40
Figura 4.2: Índice de acidez obtido ao longo do tempo	42
Figura 4.3: Teor de ésteres totais obtido ao longo do tempo	44
Figura 4.4: Teor de ésteres oleico, linoleico e linolenico obtido ao longo do tempo	46
Figura 4.5: Índice de Iodo obtido ao longo do tempo	48
Figura 4.6: Índice de peróxidos obtido ao longo do tempo	50
Figura 4.7: Viscosidade cinemática a 40°C obtida ao longo do tempo	52
Figura 4.8: Absorvância (UV/VIS) a 363,0 nm obtida ao longo do tempo	53
Figura 4.9: Alterações visuais do biodiesel durante o tempo de armazenamento: a) Biodiesel inicial; b) 34 dias de armazenamento; c) 76 dias de armazenamento; d) 118 dias de armazenamento	55
Figura 4.10: Espectros obtidos para as amostras inicial e finais das amostras estudadas ...	57
Figura 4.11: Espectro parcial com número de onda compreendido entre 1600 e 1800 cm^{-1} ..	58
Figura 4.12: Espectro parcial com número de onda compreendido entre 3150 e 3650 cm^{-1} ..	59
Figura 4.13: Cromatogramas obtidos na determinação do teor de ésteres: a) inicial; b) final a 40°C e em contacto com ar; final a 40°C e em contacto com ar e água	63

Figura B.1: Espectro obtido para a determinação da absorvância UV/VIS	109
---	-----

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Tabela resumo de trabalhos realizados anteriormente sobre o armazenamento do biodiesel	16
Tabela A.1: Valores de massa de amostra, volume de solução e índice de acidez obtido no ensaio inicial.....	77
Tabela A.2: Valores de tempos de retenção e áreas dos picos obtidos para a 1ª injeção do ensaio inicial.....	78
Tabela A.3: Valores da massa da amostra, volume da solução e índice de iodo obtido para o ensaio inicial.....	79
Tabela A.4: Valores da massa da amostra, volume de solução e índice de peróxidos obtido para o ensaio inicial.....	79
Tabela A.5: Valores de tempo e viscosidade obtidos para o ensaio inicial	80
Tabela A.6: Valores de correção de Hagenbach.....	80
Tabela B.1: Valores obtidos para o teor de água.....	82
Tabela B.2: Valores obtidos para o índice de acidez	84
Tabela B.3: Tabela resumo dos resultados obtidos para o teor de ésteres totais	87
Tabela B.4: Tabela resumo dos resultados obtidos para o teor de ésteres parciais	92
Tabela B.5: Valores obtidos para o índice de iodo.....	98
Tabela B.6: Valores obtidos para o índice de peróxidos	100
Tabela B.7: Valores obtidos para a viscosidade cinemática a 40°C.....	103
Tabela B.8: Valores obtidos da absorvância por espectrofotometria UV/VIS.....	109
Tabela C.1: Variações de temperatura ambiente ao longo do tempo de armazenamento ..	112

Lista de Abreviaturas, siglas e símbolos

$A_{\text{padrão}}$ – Área do pico do padrão

A_{picos} – Área dos picos obtidos nos cromatogramas

B – Volume de tiosulfato de sódio gasto no branco, na titulação para a determinação do índice de peróxidos

BHA – 2-tert-Butyl-4-methoxyphenol

BHT – Butylhydroxytoluene (2,6-Di-tertbutyl-4-methylphenol)

C_{KOH} – Concentração da solução de KOH

$C_{\text{padrão}}$ – Concentração da solução padrão de metilheptadecanoato

$C_{\text{tiosulfato}}$ – Concentração da solução do tiosulfato de sódio

C18:1 – Éster de ácido Oléico

C18:2 – Éster de ácido Linoléico

C18:3 – Éster de ácido Linolénico

FTIR – Infravermelho por transformada de Fourier

FAME – Éster metílicos de ácidos gordos

IA – Índice de Acidez

$IA_{\text{médio}}$ – Índice de Acidez médio

II – Índice de Iodo

$II_{\text{médio}}$ – Índice de Iodo médio

IP – Índice de Peróxidos

$IP_{\text{médio}}$ – Índice de Peróxidos médio

K – Constante do viscosímetro

m_{amostra} – Massa da amostra de biodiesel

M_{metanol} – Massa molar do metanol

$m_{\text{óleo}}$ – Massa de óleo

$M_{\text{óleo}}$ – Massa molar do óleo

m_{NaOH} – Massa de hidróxido de sódio

$m_{\text{óxido}}$ – Massa de óxido de magnésio

n_{metanol} – Número de moles do metanol

$n_{\text{óleo}}$ – Número de moles do óleo

PA e PY - Pyrogallol

PG – Propyl galate

$ROO\cdot$ - Radical peróxi

ROOH – Hidroperóxido

S - Volume de tiosulfato de sódio gasto na amostra, na titulação para a determinação do índice de peróxidos

TBHQ – Tert-Butylhydroquinone

t - Tempo

T - Temperatura

UV/VIS - Ultra-violeta/visível

$V_{\text{padrão}}$ – Volume da solução padrão de metilheptadecanoato

V_{metanol} – Volume de metanol

V_{KOH} – Volume de hidróxido de potássio

V_1 – Volume de tiosulfato de sódio gasto no branco, na titulação para a determinação do índice de iodo

V_2 – Volume de tiosulfato de sódio gasto no branco, na titulação para a determinação do índice de iodo

ν – Viscosidade

Letras Gregas

ρ_{metanol} – Massa volúmica do metanol

ϑ - Valor de correcção de Hagenbach

1. Introdução

Com o passar dos tempos tem-se vindo a notar uma crescente necessidade de mudar os hábitos mundiais no que diz respeito ao consumo de combustíveis, principalmente de combustíveis fósseis.

Com esse objectivo têm sido estudadas várias alternativas de fontes de energia renovável, entre as quais o Biodiesel (Alptekin e Canakci 2008). O biodiesel é o melhor candidato para substituir os combustíveis fósseis, por ser um combustível ecológico (Boulifi, et al. 2010).

O Biodiesel pode ser produzido a partir de várias matérias-primas, como por exemplo, óleos vegetais ou gorduras animais. Quando as referidas matérias-primas são sujeitas a uma reacção química chamada transesterificação é produzido o Biodiesel (Knothe, Van Gerpen e Krahl, The Biodiesel Handbook 2005).

Este biocombustível tem mostrado algumas vantagens relativamente aos combustíveis derivados do petróleo, como por exemplo, ser derivado de fontes renováveis, biodegradabilidade e redução de emissões (Knothe, Van Gerpen e Krahl, The Biodiesel Handbook 2005).

A produção de biodiesel tem crescido muito na União Europeia nos últimos anos. E embora as perspectivas comerciais também tenham crescido, existe preocupação relativamente à sua resistência à degradação oxidativa durante o armazenamento (Bouaid, Martinez e Aracil 2007).

Assim é necessário ter em conta as condições de armazenamento e transporte do Biodiesel, pois mediante certos factores pode degradar e perder as qualidades que o caracterizam. De forma a prever as melhores condições, têm sido realizados vários estudos. Estes estudos pretendem colocar o Biodiesel sob condições que podem ocorrer no armazenamento e transporte e analisar o seu comportamento ao longo do tempo.

1.1. Objectivos

Este trabalho teve como objectivo estudar a influência das condições de armazenamento do biodiesel nas suas propriedades e composição.

1.2. Enquadramento

A realização deste trabalho insere-se na disciplina “Dissertação/Estágio”, pertencente ao segundo ano do Mestrado de Engenharia Química – Ramo Optimização Energética na Indústria Química.

1.3. Estrutura do trabalho

Este trabalho encontra-se dividido em 5 capítulos onde são abordados os conteúdos necessários à compreensão do trabalho realizado.

O **Capítulo 1** apresenta uma pequena Introdução ao tema da Dissertação, bem como os seus objectivos.

No **Capítulo 2** é apresentada a fundamentação teórica do trabalho, realçando a oxidação do biodiesel e os problemas associados.

No **Capítulo 3** constam todos os passos para a produção do biodiesel, armazenamento e posterior análise.

O **Capítulo 4** é dedicado aos resultados experimentais obtidos e a sua discussão no que diz respeito à oxidação e definição das melhores condições de armazenamento do biodiesel.

No **Capítulo 5** são apresentadas as conclusões tiradas do estudo realizado, limitações encontradas e propostas para trabalhos futuros.

2. Fundamentação Teórica

2.1. Biodiesel e sua produção

O Biodiesel é definido como um éster mono-alquílico de ácidos gordos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais (Van Gerpen, et al. 2004).

Para produzir biodiesel a partir de óleos ou gorduras é necessário recorrer a uma reacção de transesterificação.

A transesterificação é a reacção entre o óleo ou gordura (triglicerídeos) com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) para formar ésteres e glicerol. Estequiometricamente é necessária uma razão molar de 3:1 de álcool: triglicerídeo, no entanto é usado álcool com um excesso de 100%, logo a razão molar passa a ser de 6:1. O uso de excesso de álcool justifica-se pela reacção ser reversível e se pretender que o equilíbrio se desloque no sentido dos produtos. Além disto é também necessário o uso de um catalisador (Enweremadu e Mbarawa 2009).

A reacção de transesterificação pode ser observada na Figura 2.1.

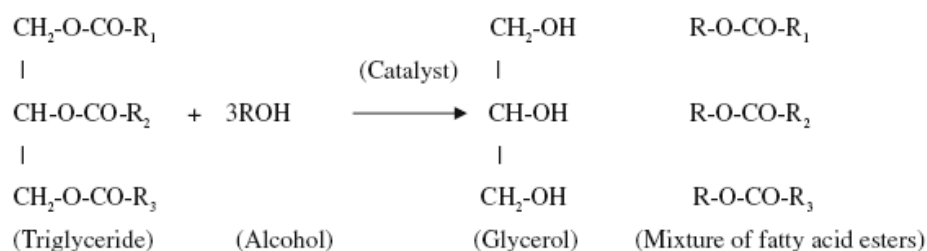


Figura 2.1: Reacção de transesterificação (Leung, Wu e Leung 2010)

A transesterificação consiste numa sequência de três reacções reversíveis. Os triglicerídeos ao reagirem com o álcool transformam-se diglicerídeos, que por sua vez passam a monoglicerídeos. Por fim os monoglicerídeos são transformados em glicerol. Todas estas transformações ocorrem por reacção dos glicerídeos com o álcool. Em cada reacção é formado um éster (Enweremadu e Mbarawa 2009).

Na Figura 2.2 é possível observar os 3 passos da transesterificação para formação de ésteres e glicerol.

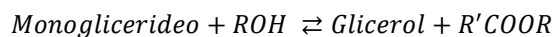
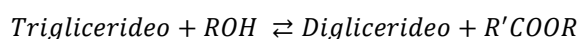


Figura 2.2: Passos da transesterificação (Adaptado de (Enweremadu e Mbarawa 2009))

Para além da transesterificação existem outros métodos de produção de biodiesel, como por exemplo, micro-emulsão e pirólise. No entanto a transesterificação é a mais utilizada para a obtenção do biodiesel (Leung, Koo e Guo 2006).

O biodiesel quando comparado com combustíveis derivados do petróleo apresenta redução nas emissões de hidrocarbonetos, de monóxido de carbono e compostos aromáticos, baixa produção de SO_x, elevado ponto de inflamação, melhor biodegradabilidade e baixa toxicidade.

No entanto, se a qualidade do biodiesel não for boa e se tiver elevado grau de ácidos gordos insaturados, tende a polimerizar com o óleo lubrificante, formando lamas e aumentando assim o desgaste do motor (Leung, Koo e Guo 2006).

O biodiesel apresenta boa biodegradabilidade e é esperado que degrade biologicamente 98% em três semanas, enquanto o combustível de petróleo apenas degrada 50% biologicamente, no mesmo período de tempo (Leung, Koo e Guo 2006).

2.2. Oxidação e Estabilidade do biodiesel

O termo “estabilidade do biodiesel” refere-se em geral à resistência do biodiesel a mudanças nas suas propriedades (Xin e Saka, Test methods for the determination of biodiesel stability 2010).

Uma das limitações relacionadas com o biodiesel é a fraca estabilidade oxidativa (Santos, et al. 2011).

O biodiesel envelhece mais rapidamente que os combustíveis derivados de petróleo devido à estrutura química dos ésteres de ácidos gordos presentes no biodiesel (Bora, Das e Babu 2009); (Santos, et al. 2011). Em estados avançados de oxidação pode ocorrer acidificação do biodiesel, formação de pastas insolúveis e sedimentos que podem tapar os filtros de combustível (Bora, Das e Babu 2009).

Devido à presença de uma quantidade significativa de ácidos gordos com ligações duplas, a estabilidade oxidativa é motivo de preocupação quando o biodiesel é armazenado por um período de tempo extenso (Jain e Sharma, Stability of biodiesel and its blends: A review 2010).

A actividade química de ácidos gordos e de ésteres pode ser dividida em instabilidade oxidativa e térmica. Estes dois tipos de instabilidade são determinados pela quantidade e configuração das ligações duplas na cadeia de ácidos gordos.

A reacção de degradação de ésteres metílicos de ácidos gordos ocorre naturalmente e é determinada pelas ligações duplas na cadeia de ácidos gordos (National Renewable Energy Laboratory 2005).

A oxidação de ésteres insaturados no biodiesel ocorre por contacto com ar, condições pró-oxidantes durante um longo período de tempo de armazenamento e prejudica a qualidade do combustível afectando o desempenho do motor (Jain e Sharma, Stability of biodiesel and its blends: A review 2010).

Como já dito anteriormente o contacto com o ar afecta a qualidade do biodiesel. Ao contacto entre o ar e o biodiesel chama-se auto-oxidação. A auto-oxidação afecta a viscosidade, a acidez e o teor de peróxidos no biodiesel. Uma oxidação extensa pode fazer com que a viscosidade e a acidez aumentem (Dunn 2002).

Para o biodiesel produzido a partir das matérias-primas habituais (óleo de soja, colza, palma, etc) as cadeias de ácidos gordos contêm principalmente 16 ou 18 carbonos e formam entre zero a três ligações duplas (por exemplo: C18:0; C18:1). Os ácidos gordos di ou tri- insaturados contêm os locais mais reactivos para o início da auto-oxidação. A taxa de oxidação relaciona-se com o número total de locais bis-alílicos e não com o número de ligações duplas. A posição alílica (um metileno adjacente a uma ligação dupla) é muito menos reactivo, o que explica a taxa de oxidação muito menor do éster de ácido oléico (C18:1). Os locais bis-alílicos têm elevada reactividade o que leva à formação de radicais livres que imediatamente isomerizam formando uma estrutura conjugada mais estável e em seguida pode reagir directamente com o oxigénio para formar radicais peróxido. Estes radicais podem ser formados por esta via, mesmo à temperatura ambiente. Os radicais peróxidos podem-se unir para formar ácidos ou aldeídos, ou podem ainda reagir com outra cadeia de ácidos gordos e formar dímeros (McCormick e Westbrook 2010).

A oxidação e a dimerização das espécies de peróxido não são os únicos mecanismos que contribuem para o crescimento do peso molecular e formação de insolúveis no biodiesel. Foram identificados vários outros mecanismos pelo qual o biodiesel pode degradar. Em particular, os aldeídos formados pela decomposição de peróxidos também podem polimerizar via condensação aldólica (McCormick e Westbrook 2010).

Um dos principais critérios na qualidade do biodiesel é a sua estabilidade de armazenamento. Principalmente os derivados de óleos vegetais tendem a deteriorar-se devido às reacções hidrolítica e oxidativa. O seu grau de insaturação torna-os susceptíveis à polimerização térmica e/ou oxidativa, o que pode levar à formação de produtos insolúveis que causam problemas no sistema de combustível, especialmente na bomba de injeção. Antioxidantes naturais como os tocoferóis previnem a oxidação de óleos vegetais.

Dependendo da matéria-prima e do processo tecnológico, a quantidade de antioxidantes naturais em biodiesel é bastante variável. A maioria dos processos de produção do biodiesel não tem a destilação do produto final, logo a maioria dos antioxidantes naturais permanecem no produto. No entanto, durante a destilação a maioria dos tocoferóis ficam no resíduo da destilação. Quando se usa, como matéria-prima, óleo usado (frituras), a maioria dos antioxidantes foram consumidos, então pode prever-se uma fraca estabilidade oxidativa deste biodiesel (Mittelbach e Gangl 2001).

2.2.1. Oxidação primária

A oxidação primária ou peroxidação consiste na formação de peróxidos seguidos de hidroperóxidos. A peroxidação ocorre em três etapas: Iniciação, propagação e terminação. Na Figura 2.3 encontra-se o exemplo da reacção de oxidação primária.

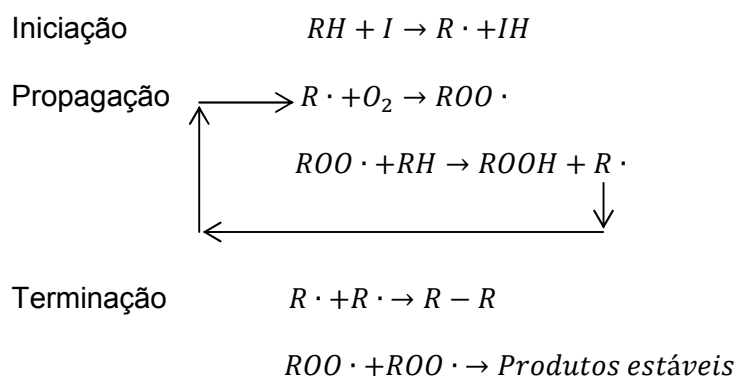


Figura 2.3: Exemplo da Reacção de Peroxidação (adaptado de (National Renewable Energy Laboratory 2005))

A iniciação envolve a remoção de um hidrogénio de um átomo de carbono para dar origem a carbono de radical livre. Se estiver presente oxigénio diatómico, a reacção subsequente de formação de um radical peróxi ($ROO \cdot$) é extremamente rápida. O radical livre peroxi não é tão reactivo como o radical de carbono, mas mesmo assim é suficientemente reactivo para tirar rapidamente outro hidrogénio de um carbono para formar outro radical de carbono e um hidroperóxido ($ROOH$). Assim, o radical livre de carbono que fica disponível na reacção anterior pode agora reagir com um oxigénio diatómico e dar continuidade à reacção de propagação. Esta reacção em cadeia termina quando dois radicais livres reagem entre si, na fase de terminação.

Durante o período inicial de oxidação a concentração de $ROOH$ mantém-se muito baixa até ter decorrido um determinado intervalo de tempo. Este intervalo de tempo é designado como período de indução e é determinado pela estabilidade de oxidação dos ácidos gordos ou do biodiesel e pelas condições a que estão sujeitos. Uma vez que é atingido o período de

indução, a concentração de ROOH aumenta rapidamente, indicando o início do processo global de oxidação.

Cadeias de ácidos gordos com maior insaturação são mais propensas à oxidação.

Com a oxidação dos ésteres alquílicos, a concentração de hidroperóxidos aumenta. No entanto podem ocorrer dois comportamentos diferentes. Os níveis de ROOH podem aumentar até atingir um patamar e depois mantêm esse nível em estado estacionário. Em alternativa, os níveis de ROOH aumentam até atingir um pico e depois diminuem. Factores como a disponibilidade de oxigénio, temperatura, presença de metais que catalisam a decomposição de hidroperóxidos estão provavelmente envolvidos, nos comportamentos acima descritos. Se o oxigénio não se encontra disponível em grandes quantidades, a formação de ROOH pode ser lenta ou até parar enquanto a decomposição de ROOH continua. Isto causa uma subida nos valores de concentração até atingir um máximo seguido de um decréscimo. Da mesma forma, a elevadas temperaturas ou na presença de hidroperóxidos em decomposição, devido ao contacto com metais como o cobre ou o ferro, a taxa de decomposição de ROOH será muito maior, o que leva a um valor máximo seguido de decréscimo. Independentemente do perfil de formação de ROOH com o tempo, os valores máximos de hidroperóxidos formados situa-se normalmente entre 300 e 400meqO₂/kg; no entanto podem também ser encontrados valores mais elevados (National Renewable Energy Laboratory 2005).

2.2.2. Produtos secundários da oxidação

Depois de formados os hidroperóxidos, estes decompõem-se formando ácidos e aldeídos (Tian e Dasgupta 1999). Um aumento da acidez é sempre resultado da oxidação do biodiesel, devido à formação de pequenas cadeias de ácidos gordos livres. Ligações entre cadeias de ácidos gordos podem ocorrer de modo a formar espécies com maior peso molecular, isto é, polimerização oxidativa. Um dos resultados visíveis de formação de polímeros é o aumento de viscosidade. Quando oxigénio está disponível, cadeias de ácidos gordos podem unir-se por ligações C-O-C e C-C. Quando ocorre decomposição de hidroperóxidos, sob uma atmosfera inerte, resultam em ligações C-C formação de polímeros (National Renewable Energy Laboratory 2005).

2.2.3. Outros factores que afectam a oxidação de ácidos gordos e ésteres

O grau de insaturação, a presença de antioxidantes naturais ou adicionados, pró-oxidantes, condições térmicas e de luminosidade de armazenamento afectam a estabilidade oxidativa do biodiesel. A origem da gordura utilizada na produção do biodiesel afecta também a estabilidade do mesmo (Tian e Dasgupta 1999).

A presença de certos metais, como cobre, ferro, níquel, estanho e bronze pode aumentar a oxidabilidade dos ácidos gordos.

A presença de ácidos gordos livres também é um factor a ter em conta pois estes são mais facilmente sujeitos à oxidação do que os respectivos ésteres.

Outro factor que pode afectar a oxidação do biodiesel é o tamanho do álcool utilizado na transesterificação. Os ésteres etílicos apresentam períodos de indução maiores que os ésteres metílicos. Aumentando o tamanho da molécula do álcool de metílico para butílico aumenta a estabilidade oxidativa, mas isto pode ser apenas devido ao aumento do peso molecular resultando em menos ligações duplas por unidade de massa.

A oxidação de ácidos gordos e ésteres pode ser acelerada por exposição à luz. Este processo é designado de foto-oxidação. Para que se dê é necessário que o oxigénio ataque directamente as ligações duplas (National Renewable Energy Laboratory 2005).

2.2.4. Estabilidade térmica/Polimerização térmica

A estabilidade térmica é definida pela resistência à exposição a temperaturas relativamente elevadas durante um curto período de tempo (Xin e Saka, Test methods for the determination of biodiesel stability 2010).

Com temperaturas suficientemente elevadas (250 a 300°C), as cadeias poli-insaturadas que apresentam uma estrutura do tipo isolada (Figura 2.4 a)) de metileno começam a isomerizar e formam estruturas conjugadas mais estáveis (Figura 2.4 b)). Depois da isomerização começar, um dieno conjugado pertencente a uma cadeia de ácidos gordos pode reagir com uma ligação dupla de outra cadeia de ácidos gordos para formar um anel de ciclohexano. Esta reacção é designada por Reacção Diels-Alder e pode ser observada na Figura 2.5. (National Renewable Energy Laboratory 2005).

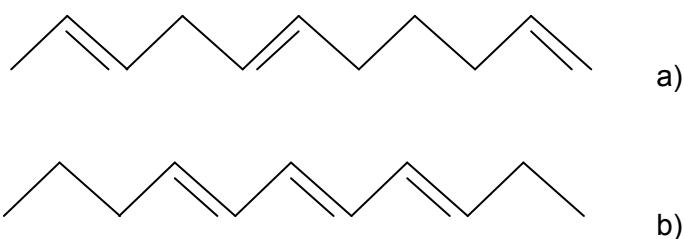


Figura 2.4: Estruturas de cadeias poli-insaturadas: a) Isolada; b) Conjugada (adaptado de (National Renewable Energy Laboratory 2005))

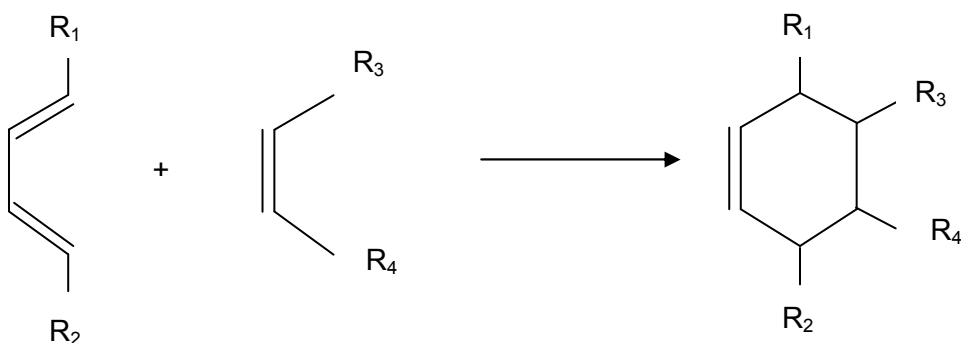


Figura 2.5: Reacção Diels-Alder (Adapatado de (Jain e Sharma, Stability of biodiesel and its blends: A review 2010))

A polimerização térmica é caracterizada por uma rápida diminuição da insaturação que pode ser observada através do Índice de Iodo

A polimerização térmica que ocorre pela reacção Diels-Alder, explicada anteriormente, quando ocorre num óleo usado que foi sujeito a elevadas temperaturas, pode levar à formação de ligações entre cadeias da mesma molécula de um triglicerídeo o que na transesterificação resultará num diéster (molécula com peso molecular muito superior ao normal no biodiesel), o que leva a uma viscosidade elevada.

2.2.5. Estabilidade de armazenamento

A estabilidade de armazenamento é a capacidade que os combustíveis líquidos têm de resistir a mudanças nas suas características físicas e químicas provocadas pela interacção com o ambiente (Jain e Sharma, Stability of biodiesel and its blends: A review 2010).

A estabilidade de armazenamento inclui o factor tempo e as condições de armazenamento. Esta estabilidade está bastante relacionada com a estabilidade de oxidação. Para as mesmas condições de armazenamento, uma elevada estabilidade de oxidação significa boa estabilidade de armazenamento (Xin e Saka, Test methods for the determination of biodiesel stability 2010).

A estabilidade pode também ser afectada pela presença de contaminantes, luz, factores que levem à formação de sedimentos, alterações de cor e outras alterações que diminuam a clareza do combustível (Jain e Sharma, Stability of biodiesel and its blends: A review 2010).

Os problemas verificados no armazenamento de longo prazo devem-se à degradação hidrolítica e oxidativa. No caso da degradação hidrolítica, esta consiste na hidrólise de ésteres metílicos quando existe água no meio reaccional e pode ser influenciada pelo teor de ácido inicial, que tem efeito catalisador sobre a reacção mencionada, pela concentração de água realmente presente e pela temperatura a que o meio é sujeito. O biodiesel com elevado teor de produtos intermediários de reacção (mono, di e triglicerídeos) tem tendência a absorver água. Relativamente à degradação oxidativa (descrita anteriormente) é influenciada pela natureza dos ácidos gordos, pela sua qualidade, presença antioxidantes naturais e pro-oxidantes (como por exemplo luz ultra-violeta e alguns metais), temperatura a que exposto e presença de ar (Bondioli, et al. 1995).

2.3. Métodos de avaliação da oxidação/estabilidade do biodiesel

Existem vários métodos que permitem a avaliação do estado de oxidação do biodiesel, no entanto não há nenhum método completamente adequado para definir todas as características da estabilidade do biodiesel produzido de várias matérias-primas e/ou sob condições de armazenamento diferentes (Xin e Saka, Test methods for the determination of biodiesel stability 2010) (National Renewable Energy Laboratory 2005).

Segundo Jain et al (2010) os testes podem ser classificados com base na medição da composição inicial, produtos de oxidação primários, secundários e propriedades físicas ou na realização de testes de estabilidade (Jain e Sharma, Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel 2010).

Xin et al (2010) dividiram os testes de estabilidade em duas categorias diferentes: “Testes de armazenamento de longa-duração” e “Testes acelerados de estabilidade”.

Nos testes de longa-duração é estudada a degradação em diferentes situações, como a influência do ar, temperatura, luz, antioxidantes e recipientes de armazenamento. São analisados parâmetros como, por exemplo, o índice de acidez, índice de peróxidos, viscosidade e período de indução (Xin e Saka, Test methods for the determination of biodiesel stability 2010).

Relativamente à determinação da composição inicial, esta é feita pela análise FAME (Fatty Acid Methyl Ester), este método dá a percentagem de ésteres totais e a percentagem de ésteres parciais ou individuais de acordo com a estrutura dos ácidos gordos que lhes deu origem (Jain e Sharma, Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel 2010).

Um dos métodos mais antigos e comuns na determinação de insaturações em ácidos gordos e ésteres é o índice de iodo (Jain e Sharma, Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel 2010). Apesar de existirem vários índices de estrutura, o índice de iodo tem sido utilizado para além dos propósitos analíticos, tendo sido relacionado com várias propriedades físicas e químicas, bem como método de controlo de qualidade da hidrogenação (Knothe, Structure Indices in FA Chemistry. How Relevant Is the Iodine Value? 2002). No entanto o índice de iodo tem-se mostrado um fraco indicador da estabilidade à oxidação em ácidos gordos e ésteres (Jain e Sharma, Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel 2010).

Uma possível alternativa ao índice de iodo são os índices de posição alílica equivalente (APE – allylic position equivalente) e de posição bis-alílica equivalente (BAPE – bis-allylic position equivalente). Esta alternativa relaciona melhor a estrutura e quantidade das ligações duplas de ácidos gordos em óleos vegetais com as propriedades observadas. Os índices APE e BAPE são baseados no número de posições reactivas na oxidação (Bouaid, Martinez e Aracil 2007).

Para a determinação dos produtos de oxidação primária utiliza-se um método de espectrofotometria que mede dienos conjugado. Este método usa espectrofotometria UV/VIS e a determinação é feita a 232 nm (Jain e Sharma, Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel 2010).

Os produtos de oxidação secundária são determinados pelo índice de anisidina. Este é o método mais fiável para determinar os níveis de aldeídos em ácidos gordos e ésteres oxidados (National Renewable Energy Laboratory 2005).

Como a reacção de oxidação é uma sequência de várias etapas que envolvem a reacção primária e a secundária, foi proposto um índice que poderá acompanhar melhor o processo de oxidação. Este índice é designado de TOTOX:

$(TOTOX = 2 * Ind. Peroxido + Ind. Anisidina)$ (Jain e Sharma, Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel 2010).

Ainda para determinação dos produtos da reacção secundária é utilizado o índice de acidez. Este índice mede os ácidos gordos livres presentes no biodiesel e é definido pela quantidade de hidróxido de potássio que é necessária para neutralizar os ácidos gordos livres contidos em 1g de amostra. Esta análise baseia-se numa titulação (Leung, Koo e Guo 2006).

A medição de ésteres pelo método cromatográfico é mais precisa na determinação da degradação do biodiesel que o índice de acidez. Apesar do índice de acidez ser de fácil realização (Leung, Koo e Guo 2006).

Relativamente às propriedades físicas, a mais usada é a viscosidade, pois a polimerização aumentará este parâmetro (National Renewable Energy Laboratory 2005). Os polímeros de ácidos gordos e ésteres apresentam também elevado índice de refração, logo poderá ser utilizado um refractometro para determinar este parâmetro (Jain e Sharma, Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel 2010).

O índice de iodo para além de ser importante na determinação das insaturações iniciais, também é importante como propriedade física, pois determina a magnitude de insaturações nos ácidos gordos e ésteres. No entanto, o índice de iodo não é o melhor método para avaliar a estabilidade, pois esta depende da posição das ligações duplas disponíveis para a oxidação (Jain e Sharma, Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel 2010).

Com já foi referido, os índices APE e BAPE são alternativas ao índice de iodo. Estes índices podem ser considerados índices de estrutura (Jain e Sharma, Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel 2010).

Segundo Boulifi et al (2010) o índice de peróxidos é o menos adequado para a monitorização da oxidação e não é específico para o biodiesel, pois tende a aumentar e depois a diminuir devido aos produtos de oxidação (Jain e Sharma, Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel 2010). Este parâmetro influencia o número de cetano, parâmetro este, específico para o biodiesel (Boulifi, et al. 2010).

Para determinação da estabilidade do biodiesel podem ser usados vários testes. O método do Oxigénio Activo (AOM – Active Oxygen Method) é um deles. Este método envolve o aquecimento de uma amostra de óleo a uma temperatura pré-determinada, enquanto é borbulhado ar seco. O tempo necessário para atingir um determinado valor de índice de peróxidos é considerado um parâmetro de medição (Jain e Sharma, Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel 2010).

A estabilidade oxidativa é determinada pela medição do período de indução também conhecido como método Rancimat. A oxidação é indirectamente medida pela monitorização do aumento da condutividade da água desionizada causada pelos produtos da degradação oxidativa volátil transportados a partir da amostra de biodiesel (B. R. Moser 2011) (B. Moser 2009).

Métodos como UV-VIS ou FTIR são também utilizados para determinar a oxidação do biodiesel (Santos, et al. 2011).

2.4. Antioxidantes

Não se consegue prevenir inteiramente a oxidação do biodiesel, no entanto pode ser diminuída significativamente se forem usados antioxidantes (químicos que inibem o processo de oxidação) (Jain e Sharma, Stability of biodiesel and its blends: A review 2010).

O uso de antioxidantes retarda o início da oxidação por reacção com os radicais livres para formar compostos estáveis que não contribuem para a reacção de oxidação (Karavalakis, et al. 2011).

Existem dois tipos de antioxidantes: “Quebra – cadeia” e “ Degradadores de hidroperóxidos” (Jain e Sharma, Stability of biodiesel and its blends: A review 2010) (National Renewable Energy Laboratory 2005).

Na Figura 2.6 está representado o mecanismo dos antioxidantes “Quebra – cadeia”.

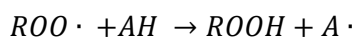


Figura 2.6: Mecanismo de acção dos antioxidantes “Quebra – cadeia” (adaptado de (Jain e Sharma, Stability of biodiesel and its blends: A review 2010) e (National Renewable Energy Laboratory 2005))

O antioxidante é composto por um hidrogénio altamente instável que é mais facilmente captado por um radical peroxi ($ROO \cdot$) do que um hidrogénio de ácidos gordos ou ésteres. Daqui resulta um radical livre que é estável ou então reage para formar uma molécula estável, que não contribui para o processo de oxidação. Desta maneira, este tipo de antioxidantes interrompe a reacção de oxidação.

Os “degradadores de hidroperóxidos” actuam reagindo com hidroperóxidos e converte-os em álcoois, enquanto o antioxidante sofre transformações para uma forma oxidada mas inócua (National Renewable Energy Laboratory 2005).

Os antioxidantes podem ainda ser divididos em naturais e sintéticos. Os naturais encontram-se presentes na matéria-prima (óleo) e são compostos fenólicos. Os mais conhecidos são os tocoferóis, mas também podem ser esteróis e tocotrienóis (Karavalakis, et al. 2011).

Os tocoferóis apresentam quatro isómeros ($\alpha; \beta; \gamma; \delta$) (Jain e Sharma, Stability of biodiesel and its blends: A review 2010) (National Renewable Energy Laboratory 2005). A quantidade e distribuição destes quatro isómeros são uma característica distinta de cada óleo. O uso intencional de quantidades adicionais de tocoferóis, muitas vezes não traz mais benefícios e por vezes diminui a estabilidade (National Renewable Energy Laboratory 2005).

Os tocoferóis quando são utilizados em ácidos gordos ou ésteres têm-se mostrado menos eficazes que os antioxidantes sintéticos (National Renewable Energy Laboratory 2005).

Os processos de produção de biodiesel que incluem destilação para purificação dos ésteres metílicos, podem remover parcial ou totalmente os antioxidantes naturais presentes na mistura final o que leva a que o biodiesel seja menos estável (Karavalakis, et al. 2011) (National Renewable Energy Laboratory 2005). Dependendo do grau de remoção destes compostos e especialmente do grau de insaturação dos ésteres, pode ser considerada a necessidade de utilização de antioxidantes sintéticos. (Karavalakis, et al. 2011).

Os antioxidantes sintéticos são adicionados em óleos e em biodiesel para aumentar a estabilidade. Diferentes tipos de antioxidantes sintéticos têm diferentes efeitos na estabilidade do biodiesel (Jain e Sharma, Stability of biodiesel and its blends: A review 2010) (Xin, Imahara e Saka, Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant 2009).

2.5. Comportamento dos ésteres quando ocorre oxidação

A redução do teor de ésteres pode ser causada por dois factores: formação de hidroperóxidos e de polímeros. Tecnicamente isto não é o mais correcto. Os hidroperóxidos são formados inicialmente, a única mudança que ocorre é a isomerização dos poli-insaturados para formar dienos conjugados. As ligações dos ésteres não são quebradas no momento em que são formados os hidroperóxidos. Porém quando ocorre a decomposição de ROOH, as ligações dos ésteres quebram, como parte das reacções secundárias de oxidação. As reacções secundárias de oxidação são responsáveis pela formação de polímeros, formação esta que pode estar associada directa ou indirectamente à quebra de ligações éster no biodiesel (National Renewable Energy Laboratory 2005).

Quando o oxigénio é limitante o índice de peróxidos tende a aumentar até um valor máximo e depois volta a decrescer. Com o aumento do índice de peróxidos, o índice de acidez e a viscosidade também aumentam. Quando o índice de peróxidos atinge o seu valor máximo e começa a decrescer, o índice de acidez e a viscosidade por sua vez continuam a aumentar, mas numa taxa menor que anteriormente. No caso de o oxigénio não ser limitante o índice de peróxidos tende a aumentar até atingir um estado estacionário, enquanto o período de indução decresce. Até o valor do período de indução atingir zero, a viscosidade e o índice de acidez aumentam. Depois deste ponto continuam a aumentar mas a uma taxa diferente (National Renewable Energy Laboratory 2005).

O material polimérico responsável por aumentar a viscosidade é formado de uma maneira que se relaciona directamente com a formação de compostos ácidos (National Renewable Energy Laboratory 2005).

Segundo Boulifi et al o período de indução pode aumentar devido à presença de oxigénio dissolvido presente no biodiesel e que permite a formação de compostos como hidroperóxidos. Se não estiver presente oxigénio suficiente, a formação de ROOH é mais lenta ou pára enquanto a decomposição de ROOH continua (Boulifi, et al. 2010).

Devido à decomposição de hidroperóxidos, a oxidação dos ácidos gordos que liga as cadeias de ésteres metílicos pode ocorrer, resultando em moléculas de elevado peso molecular. Durante o armazenamento, um dos resultados é a formação de polímeros o que aumenta a viscosidade do biodiesel (Boulifi, et al. 2010).

A elevada polaridade dos ésteres metílicos mantem os produtos de oxidação em solução. Se o biodiesel for misturado com outros combustíveis e se oxidar podem resultar mais partículas insolúveis (National Renewable Energy Laboratory 2005).

Uma vez formados os peróxidos, eles decompõem e interagem para formar vários produtos secundários de oxidação, como os aldeídos que são oxidados em ácidos. Os ácidos podem ser formados quando existe água que causa hidrólise dos ésteres em álcoois e ácidos (Boulifi, et al. 2010).

A presença de água na amostra pode promover crescimento microbiano, corrosão do tanque de armazenamento, formação de emulsões bem como causar hidrólise ou oxidação hidrolítica (Knothe, Analyzing biodiesel: Standards and other methods 2006).

2.6. Estudos realizados sobre o armazenamento do biodiesel

O estudo das condições de armazenamento do biodiesel é importante pois ajuda-nos a perceber quais as condições que devem ser evitadas por levarem a uma rápida degradação e quais as que devem ser adoptadas para que o biodiesel mantenha as suas propriedades. Ao longo do tempo têm sido realizados vários estudos que tentam responder a essa questão. A seguir são apresentados alguns dos estudos realizados, bem como as conclusões que foram tiradas com os resultados obtidos. A Tabela 2.1 apresenta um resumo desses mesmos estudos.

Tabela 2.1: Tabela resumo de trabalhos realizados anteriormente sobre o armazenamento do biodiesel

matéria-prima	Condições	Temperatura(°C)	Recipientes	Tempo de armazenamento	Pureza do biodiesel	Antioxidantes	Parâmetros estudados	Referência
-	Fechado	4;20;40	-	52 semanas	-	-	Teor de Ésteres; Índice de Acidez	(Leung, Koo e Guo 2006)
	Exposto ao ar					-		
	Fechado com água					-		
	Exposto ao ar e com água					-		
Óleo de girassol com elevado teor de ácido Oléico; Óleo de <i>Brassic Carinata</i> ; óleo usado	Com exposição à luz	Ambiente	vidro branco	30 meses	-	-	Índice de Acidez; Índice de Peróxidos; Viscosidade; Índice de lodo e Impurezas Insolúveis	(Bouaid, Martinez e Aracil 2007)
	Sem exposição à luz		vidro âmbar					

Óleo de colza, palma, soja e girassol	-	(-15); 22; 40	-	12 meses	-	-	Estabilidade Oxidativa (Período de Indução); Índice de Acidez; Viscosidade; lodo; Operabilidade a Baixa Temperatura	(B. R. Moser 2011)
-	-	25; 40	-	-	B100; B2; B5; B10; B20	-	-	(Correia, et al. 2009)
Óleo de colza	Com água	20; 40	vidro	180 dias	-	-	Índice de Peróxidos; Índice de Acidez; Fósforo Total; Ésteres; Glicerol livre; Metanol; HPLC; Período de Indução	(Bondioli, et al. 1995)
	Sem água							
	Sem água		ferro					
-	-	43	-	12 semanas	B100; B5; B20	-	Acidez; Glicerina (Livre e Total); Período de indução	(McCormick e Westbrook 2010)
Óleo de Colza; Óleo usado	Exposto ao ar e luz	20 a 22	Polietileno	170 a 200 dias	-	-	Período de Indução; Índice de Peróxidos; Índice de Acidez; Viscosidade	(Mittelbach e Gangl 2001)
	Exposto ao ar e não à luz							
	Fechado e exposto à luz							
	Fechado e sem exposição à							

	luz							
	Exposto ao ar e luz							
	Exposto ao ar e não à luz							
	Fechado e exposto à luz							
	Fechado e sem exposição à luz							
Óleo de <i>Mahua</i>	Exposto ao ar dentro duma sala	18; 40	Latas (exposição a metal)	365 dias	-	BHA; BHT; PrG	Teor de Ésteres; Índice de Peróxidos; Viscosidade	(Bora, Das e Babu 2009)
	Exposto ao ar sem luz							
	Fechado dentro duma sala							
	Fechado sem luz							
	Exposto a metal e ar							
	Exposto a metal sem ar							
	Fechado com antioxidantes dentro duma sala							

Óleo de <i>Karanja</i>	Exposto a ar e dentro de uma sala	Ambiente	-	180 dias	-	-	Período de Indução, Viscosidade, Índice de Peróxidos	(Das, et al. 2009)
	Exposto a ar sem luz					-		
	Sem ar e dentro de uma sala					-		
	Sem ar e sem luz					-		
	Exposto a metal (estanho) e ar					-		
	Exposto a metal (estanho) e sem ar					-		
	Sem ar, dentro de uma sala e com antioxidantes					BHA; PrG; BHT; TBHQ; PY		
Mistura de óleo de colza (50%), girassol (20%) e óleo usado (30%)	Sem ar e com luz	-	Metálicos	10 semanas	B7; B10; B20	BHT; TBHQ; BHA; PG; PA	Período de indução; Índice de Acidez; Viscosidade	(Karavalakis, et al. 2011)
Óleo de girassol	Sem antioxidantes	-	-	-	-		Índice de Peróxidos; Absorvância a 232 e 270 nm; Período de Indução	(Ferrari e Souza 2009)
	Com antioxidantes					BHA; BHT; TBHQ		

Óleo de Açafrão; Óleo de colza; Óleo de palma	Com antioxidantes	-	-	-	-	PG	Período de Indução	(Xin, Imahara e Saka, Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant 2009)
Óleo de colza; Óleo de girassol; Óleo usado; Sebo de bovino	Com e sem antioxidantes	43; 90; 150 e 200	-	24 semanas; 1 ano	-	-	Estabilidade de oxidação, térmica e de armazenamento	(Lacoste, et al. 2003)

Leung et al (2006) estudaram a degradação de biodiesel sob diferentes condições de armazenamento. Depois de realizado o trabalho conseguiram concluir que quando o armazenamento ocorre a 4 e 20°C o biodiesel degrada menos de 10%, por sua vez quando armazenado a 40°C a degradação já ronda os 40%.

Concluíram também que altas temperaturas e exposição ao ar aumentam a degradação do biodiesel. Quando consideradas em separado a temperatura e a exposição ao ar têm um pequeno efeito na degradação. Relativamente à presença de água no biodiesel esta faz aumentar a degradação devido à ocorrência da hidrólise (Leung, Koo e Guo 2006).

A estabilidade no armazenamento do biodiesel de óleos vegetais novos e usados foi estudada por Bouaid et al (2007).

Até aos 12 meses de armazenamento não foram notadas muitas diferenças nas amostras com ou sem exposição à luz, no entanto, depois deste período de tempo as diferenças foram muito mais significativas.

Os resultados obtidos mostraram que o índice de acidez, índice de peróxidos e impurezas aumentaram com o tempo enquanto o iodo diminuiu (Bouaid, Martinez e Aracil 2007).

Moser (2011) estudou a influência de um armazenamento extenso, nas propriedades do biodiesel (ésteres metílicos) obtido de óleos de colza, palma, soja e girassol.

A estabilidade de oxidação apresentou uma redução significativa, enquanto a acidez e a viscosidade aumentam, principalmente a altas temperaturas. O iodo e a operabilidade a baixa temperatura foram pouco afectados durante o armazenamento.

O autor deste trabalho não recomenda a acidez e viscosidade como indicadores da estabilidade de armazenamento do biodiesel. O iodo por sua vez não é recomendável como previsão da estabilidade oxidativa (B. R. Moser 2011).

O armazenamento de biodiesel puro e em misturas com diesel foi estudado por Correia et al (2009).

Verificou-se que as propriedades estudadas variam de forma semelhante com o tempo e no final do período de armazenamento verificou-se que a temperatura de armazenamento influencia os resultados da acidez, fazendo com que esta aumente com o tempo (Correia, et al. 2009).

Bondioli et al (1995) estudou a estabilidade de armazenamento do biodiesel. Depois de realizado o referido trabalho foi possível concluir que a oxidação é bastante influenciada pelas características dos frascos de armazenamento e pela temperatura. (Bondioli, et al. 1995).

McCormick e Westbrook (2010) estudaram o armazenamento de biodiesel e de misturas de biodiesel. Após 12 semanas de armazenamento as amostras que não contêm antioxidantes sintéticos vão começar a oxidar imediatamente durante o armazenamento. Estas amostras não mostram um aumento significativo na acidez ou na formação de depósitos.

Os resultados apresentados suportam a ideia de que a estabilidade das amostras de B100 (biodiesel puro) é o principal factor que afecta a estabilidade das misturas B5 e B20, independentemente do teor de aromáticos no combustível, nível de enxofre ou estabilidade (McCormick e Westbrook 2010).

A estabilidade de armazenamento, durante um longo período de tempo, de biodiesel produzido a partir de óleo de colza e de óleo usado em frituras foi estudada por Mittelbach et al (2001).

Após realizado o trabalho verificou-se que o período de indução apresentou maior valor para as amostras do UFOME. Este tipo de biodiesel apresenta também baixos valores de peróxidos o que indica baixa degradação térmica, o período de indução decresce rapidamente, especialmente para as amostras armazenadas com exposição ao ar e à luz.

O índice de peróxidos, a viscosidade e o índice de acidez aumentam com o tempo de armazenamento.

Verifica-se que é necessário encontrar antioxidantes naturais ou sintéticos apropriados para assegurar elevada estabilidade oxidativa mesmo sob condições de armazenamento a longo prazo (Mittelbach e Gangl 2001).

Bora et al (2009) estudaram a estabilidade oxidativa do biodiesel produzido a partir de óleo de mahua.

Depois de realizado o trabalho foi possível concluir que o índice de peróxidos e a viscosidade aumentam com o tempo de armazenamento. As amostras expostas à luz degradam mais rápido que as outras. Os antioxidantes influenciam a estabilidade oxidativa. O contacto com o ar e a presença de metais afectam a degradação do biodiesel. Para se conseguir biodiesel altamente estável e evitar a oxidação é necessário limitar o acesso de oxigénio e a exposição à luz (Bora, Das e Babu 2009).

Das et al (2009) estudaram a estabilidade de armazenamento prolongado do biodiesel produzido por óleo de Karanja. Com a realização do referido estudo verificou-se que o período de indução para o biodiesel sem adição de antioxidantes, encontra-se fora dos limites.

Um dos parâmetros estudados foi o índice de peróxidos. Este índice aumenta com o tempo de armazenamento, o que significa fraca estabilidade. Quando estão presentes

antioxidantes é possível dizer que quanto maior a concentração de antioxidantes menor é o valor do índice de peróxidos. Outro parâmetro medido foi a viscosidade. Este parâmetro aumenta durante o armazenamento devido à formação de compostos oxidados.

Assim é possível concluir que a estabilidade oxidativa do biodiesel estudado diminui com o tempo de armazenamento. Amostras com ar e dentro duma sala e amostras expostas a metal e ar são as que apresentam maiores valores de índice de peróxidos e de viscosidade, logo são as mais susceptíveis de degradação. Por fim conclui-se também que é necessário limitar o oxigénio, a exposição à luz bem como metais e humidade (Das, et al. 2009).

A estabilidade de armazenamento e efeito do envelhecimento em misturas de biodiesel tratadas com antioxidantes foi estudada por Karavalakis et al (2011).

Relativamente aos resultados obtidos neste estudo verifica-se que a maioria dos antioxidantes apresenta um impacto positivo na estabilidade oxidativa.

A presença de óleos usados na composição do biodiesel, e assim, a presença de produtos degradados, pode fazer acelerar a taxa de oxidação.

Quando comparados os resultados obtidos para as amostras com antioxidantes verifica-se que os antioxidantes PG e PA apresentam um bom efeito na estabilidade das misturas finais. No caso do TBHQ, apresentam bons resultados quando adicionado a biodiesel puro, no entanto em misturas os resultados já não são os mesmos. Por sua vez os antioxidantes BHT e BHA apresentam maus resultados quando adicionados a biodiesel puro, mas muito bons resultados quando adicionados a misturas.

Foram também estudados mais dois parâmetros: a viscosidade e o índice de acidez. A viscosidade e a acidez apresentam aumento no seu valor, com o aumento do tempo de armazenamento. A acidez é também afectada pelos diferentes antioxidantes adicionados.

O processo natural de envelhecimento das misturas de biodiesel mostra que a estabilidade oxidativa pode ser afectada por condições de armazenamento (Karavalakis, et al. 2011).

Ferrari et al (2009) avaliaram, a estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes.

A determinação do índice de peróxidos mostrou-se pouco eficiente para o acompanhamento da oxidação do óleo por períodos prolongados. Então para ser possível acompanhar a oxidação foi determinada a absorvância a 232 nm (dienos conjugados) e a 270 nm (trienos conjugados ou compostos secundários).

O índice de peróxidos aumenta com o tempo. O biodiesel que oxida mais rapidamente é o que não tem adição de antioxidantes. Os resultados obtidos da absorvância (232 e 270 nm)

mostram que existe uma maior degradação no caso das amostras sem antioxidantes pois apresentam grande variação (Ferrari e Souza 2009).

Xin et al (2009) estudaram a cinética da oxidação do biodiesel estabilizado com antioxidante.

Analisando os resultados obtidos verificou-se que o biodiesel de açafrão apresenta 89,1% de ésteres metílicos insaturados e contem 104 ppm de tocoferóis, o que afecta a estabilidade de oxidação do biodiesel.

A instabilidade do biodiesel também pode ser comprovada pelo baixo período de indução que apresenta.

Com a realização deste trabalho, os autores conseguiram concluir que armazenar biodiesel a baixas temperaturas é favorável, para períodos prolongados de armazenamento, sem que ocorra degradação (Xin, Imahara e Saka, Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant 2009).

O estudo designado como BIOSTAB foi realizado por Lacoste et al (2003) e concluíram que com um ano de armazenamento todas as amostras mantiveram-se nos limites das especificações, mesmo no final do armazenamento, com excepção do período de indução. Este diminui com o tempo. Para alcançar a estabilidade oxidativa é possível utilizar antioxidantes. O efeito estabilizador destes depende da composição do biodiesel e do processo de produção, no entanto observou-se que os antioxidantes sintéticos foram mais eficazes.

Os investigadores concluíram ainda que o biodiesel pode ser armazenado em condições normais, sem grandes alterações nos parâmetros de qualidade, durante o período de um ano. No entanto, um armazenamento correcto é necessário, sendo que o contacto com ar, água e luz deve ser evitado (Lacoste, et al. 2003).

3. Parte Experimental

Neste capítulo serão expostos todos os procedimentos necessários à realização deste trabalho. Está dividido em três partes: Produção do biodiesel, Armazenamento e Estudo das propriedades do biodiesel ao longo do tempo.

3.1. Produção do biodiesel

Inicialmente foi produzido o biodiesel para posterior análise e armazenamento. Neste subcapítulo é apresentado o material, equipamento e reagentes necessários para a produção, bem como o procedimento da produção do biodiesel.

Material

- Frascos Pyrex de 500 e 1000 mL
- Gobelés de 400 e 600 mL
- Ampolas de decantação de 500 e 1000 mL
- Funis
- Kitasato
- Papel de filtro (Marca: Macherey – Nagel 4-7 μm)
- Papel indicador

Reagentes

- Metanol (Marca: Analytical Reagent Grade Fisher Scientific)
- Hidróxido de sódio (NaOH) (Marca: José Vaz Pereira)
- Óxido de magnésio (Marca: Fluka Analytical)
- Ácido Sulfúrico (Solução a 30%)
- Óleo Alimentar Usado

Equipamento

- Banho termostatizado com agitação (Marca: P. Selecta Unitronic OR)
- Placa de aquecimento/Agimatic (Marca: P. Selecta Agimatic-N)
- Balança (Marca: Sartorius Basil)
- Hotte
- Sistema de filtração em vácuo

Procedimento

1. Deitar no frasco o óleo;
2. Colocar o frasco no banho a 65°;
3. Medir volume de metanol calculado;

4. Pesar NaOH ($m_{\text{NaOH}} = 1\% \cdot m_{\text{óleo}}$);
5. Dissolver o NaOH no metanol;
6. Retirar o frasco do banho e acrescentar a solução anterior. Fechar imediatamente e agitar vigorosamente durante algum tempo;
7. Voltar a colocar o frasco no banho durante 1h30;
8. Após 1h30 retirar o frasco do banho e colocar numa ampola o conteúdo do frasco
9. Deixar repousar e separar as fases;
10. A fase que fica na ampola (biodiesel) é lavada com água quente e H_2SO_4 e depois apenas com água quente até que a água saia neutra;
11. Pesar óxido de magnésio ($m_{\text{óxido}} = 1\% \cdot m_{\text{óleo}}$)
12. Colocar o biodiesel lavado num gobelé e adicionar o óxido de magnésio;
13. Agitar muito bem durante aproximadamente 15 minutos e por fim deixar repousar;
14. Filtrar o biodiesel.

3.2. Armazenamento

No que diz respeito ao armazenamento este foi feito em frascos de vidro âmbar em três grupos diferentes. O primeiro grupo (nr.º 1 ao 16) foi colocado no frigorífico ($T=6^\circ\text{C}$) com 8 frascos fechados e 8 abertos ao ar e com água. O segundo grupo (nr.º 17 a 40) foi colocado num banho a 40°C , com 8 frascos fechados, 8 abertos ao ar e mais 8 abertos ao ar e com água. O terceiro grupo (nr.º 41 a 64) foi colocado à temperatura ambiente ($18,6 < T < 25,9^\circ\text{C}$). Tal como no grupo anterior este é composto por 8 frascos fechados, 8 frascos abertos ao ar e 8 abertos ao ar e com água.

Por forma a promover a saturação do biodiesel com ar e com ar e água, os frascos foram agitados regularmente.

É necessário ter também em conta, que as amostras colocadas no frigorífico ou no banho não estão expostas à luz (devido às condições de armazenamento), enquanto as amostras armazenadas à temperatura ambiente estão expostas à luz.

Na generalidade foram feitas réplicas dos ensaios das condições estudadas.

O armazenamento foi realizado durante 16 semanas (118 dias) e os parâmetros foram avaliados de 2 em 2 semanas.

A Figura 3.1 mostra os diferentes armazenamentos realizados.

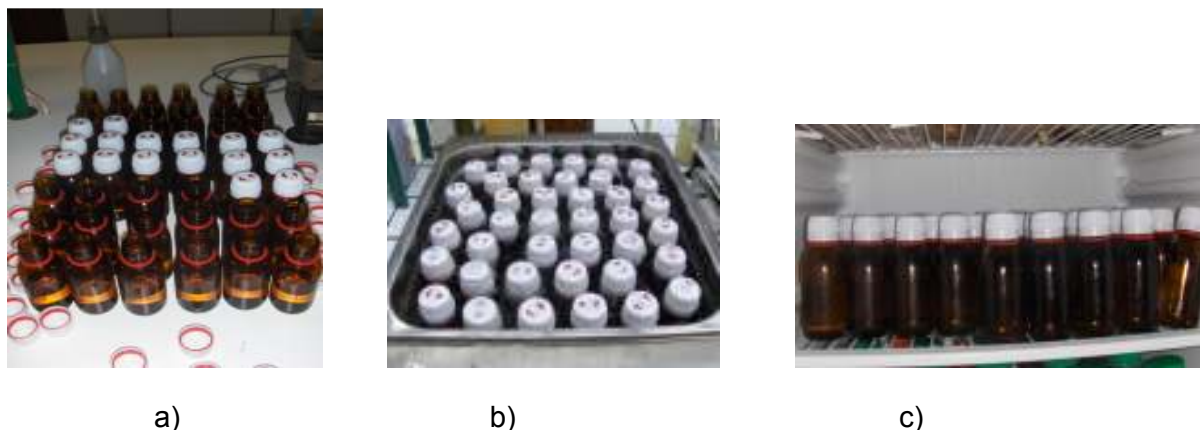


Figura 3.1: Diferentes tipos de armazenamento estudados : a) $18,6 < T < 25,9^{\circ}\text{C}$ (Temperatura ambiente) ; b) $T = 40^{\circ}\text{C}$ (Banho) ; c) $T = 6^{\circ}\text{C}$ (Frigorífico)

Material

- Frascos de vidro âmbar de 100 mL.

Equipamento

- Banho termostaticado (Marca: Trade Raypa Thermostatic Bath);
- Termopar (Marca: Testo 922);
- Frigorífico

3.3. Estudo das propriedades do biodiesel ao longo do tempo

Para se proceder ao estudo da influência das condições de armazenamento nas propriedades e composição do biodiesel é necessário determinar vários parâmetros ao longo das semanas de estudo.

Os parâmetros estudados foram o teor de ésteres (FAME), índice de acidez, índice de iodo, índice de peróxidos, teor de água, viscosidade e absorvância (UV/VIS e FTIR).

A determinação dos parâmetros indicados anteriormente são importantes para se perceber as alterações das propriedades do biodiesel, mediante as diferentes condições de armazenamento.

Abaixo serão indicados os procedimentos seguidos para a determinação dos parâmetros já referidos.

3.3.1. Teor de água

Para a determinação deste parâmetro foi seguida a *Norma EN 12937*.

Material

- Seringa (Marca: Hamilton Syringe 1001 RN 1ml)

Equipamento

- Balança Analítica (Marca: Kern ALJ 220-4);
- Coulometro (Marca: Methrom K 684);
- Agitador (Marca: Metrohm 703 Ti Stand).

Reagentes/Soluções

- Solução Coulomat A AQUAMETRIC (liquido anódico) (Marca: Panreac);
- Solução Coulomat C AQUAMETRIC (liquido catódico) (Marca: Panreac).

Procedimento

1. Pesou-se uma seringa com a amostra a analisar;
2. Injectou-se a amostra no seio da solução Coulomat C (liquido catódico);
3. Pesou-se novamente a seringa;
4. Introduziu-se no aparelho o valor da massa injectada;
5. Anotou-se o valor de água na amostra fornecido pelo aparelho.

3.3.2. Índice de Acidez

Para a determinação do índice de acidez foi seguida a *Norma EN 14104*, apenas com alteração do volume da mistura solvente. Em vez de 100 mL como referenciado na norma, apenas foram usados 50 mL.

Este índice é calculado pela equação 3.1:

$$IA = \frac{56,1 \times V_{KOH} \times C_{KOH}}{m_{amostra}} \text{ (Equação 3.1)}$$

Em que:

V_{KOH} - volume de KOH (mL) utilizado na titulação;

C_{KOH} – concentração exacta do KOH (mol/L)

$m_{amostra}$ – massa da amostra (g)

Os resultados são expressos em mg KOH/g amostra.

Material

- Matrizes de 250 mL;

- Proveta de 50 mL;
- Gobelé de 50 mL;
- Bureta de $10 \pm 0,025$ mL;
- Pipetas de Pasteur

Equipamento

- Balança Analítica (Marca: Kern ALJ 220-4)

Reagentes/Soluções

- Solução de Hidróxido de Potássio (KOH) em etanol, $[\text{KOH}] = 0,1$ mol/L (Marca do KOH: Pronolab);
- Mistura solvente: Éter Dietílico (Marca: Panreac) e Etanol 95% (Marca: Álcool e Géneros Alimentares, LDA) (1:1).

Procedimento

1. Pesou-se cerca de 20g de amostra no matraz de 250 mL;
2. Adicionou-se 50 mL de mistura solvente neutralizada;
3. Adicionou-se à mistura umas gotas de fenolftaleína;
4. Procedeu-se à titulação com a solução de KOH até ser atingido o ponto final da reacção (mudança para cor de rosa ténue, mas persistente durante 15 segundos)
5. Anotou-se o volume de KOH gasto.

3.3.3. Teor de ésteres (FAME - Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos)

A determinação do teor de ésteres foi realizada segundo a *Norma EN 14103*.

Para a determinação do teor de ésteres utiliza-se a equação 3.2:

$$\% \text{ Ésteres} = \frac{\Sigma A_{\text{picos}} - A_{\text{padrão}}}{A_{\text{padrão}}} \times \frac{V_{\text{padrão}} \times C_{\text{padrão}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (\text{Equação 3.2})$$

Em que:

ΣA_{picos} – Somatório das áreas dos ésteres entre C14:0 e C24:1;

$A_{\text{padrão}}$ – Área do padrão (C17:0);

$V_{\text{padrão}}$ – Volume do padrão (mL);

$C_{\text{padrão}}$ – Concentração do padrão (mg/mL);

m_{amostra} – Massa da amostra (mg).

O resultado vem expresso em percentagem.

Material

- Frascos para cromatografia;
- Pipetas de Pasteur;
- Pipeta volumétrica de 2 mL
- Pompete

Equipamento

- Balança Analítica (Marca: Kern ALJ 220-4 NM);
- Cromatografo (Marca: DANI GC – DPC Digital Pressure Control)
- Coluna para FAME's e FAEE's TRB-WAX (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm)

Reagentes/Soluções

- Solução de metil heptadecanoato 10 mg/mL (Marca:Fluka Analytical)
- Heptano (Marca: Panreac p.a.).

Procedimento

1. Ligou-se o cromatografo e abriram-se as válvulas dos gases;
2. Foram definidas as pressões de Ar (1,07 bar), H₂ (0,70 bar) e He (0,90 bar);
3. Estabeleceu-se os valores de temperatura pretendidos: “Oven Temp” (195°C durante 8 min com rampa de 4°C/min até 250°C) , “Det Temp” (250°C) e “Inj Temp” (250°C);
4. Num frasco de cromatografia pesou-se cerca de 100 mg de amostra;
5. Adicionou-se 2 mL de solução padrão e misturou-se muito bem;
6. Injectou-se a amostra (V= 0,1 µm, com uma razão de split entre 60 e 100);
7. Guardou-se o cromatograma.

3.3.4. Índice de Iodo

A determinação do índice de iodo foi realizada segundo a *Norma EN 14111*.

O índice de iodo é calculado pela equação 3.3:

$$II = \frac{12,69 \times c_{\text{tiosulfato}} \times (V_1 - V_2)}{m_{\text{amostra}}} \quad (\text{Equação 3.3})$$

Em que:

C_{tiosulfato} – concentração exacta (mol/L) da solução de tiosulfato de sódio;

V₁ – volume (mL) da solução de tiosulfato gasto no ensaio em branco;

V₂ – volume (mL) da solução de tiosulfato gasto na titulação da amostra;

m_{amostra} – massa da amostra (g)

O resultado vem expresso em g iodo/100 g amostra

Material

- Matrizes de 250 mL;
- Provetas de $50 \pm 1,0$ mL e de $250 \pm 1,0$ mL;
- Pipeta volumétrica de $25 \pm 0,03$ mL;
- Gobelés de 250 mL;
- Pipetas de Pasteur.

Equipamento

- Balança Analítica (Marca: Kern ALJ 220-4);
- Bureta Automática (Marca: 715 Dosimat Metrohm).

Reagentes/Soluções

- Iodeto de Potássio (KI), 100g/L de solução aquosa livre de iodato e iodo (Marca: Fisher Scientific);
- Solução de amido;
- Solução de tiosulfato de sódio, 0,1 M (Marca: Diedel-de Haen);
- Mistura Solvente: Ciclohexano (Marca: Panreac) e Ácido Acético Glacial (Marca: José M. Vaz Pereira, SA) (1:1);
- Reagente de Wijs (Marca: Panreac).

Procedimento

1. Pesou-se cerca de 0,13 a 0,15g de amostra no matraz de 250 mL;
2. Adicionou-se 20 mL de mistura solvente;
3. Com uma pipeta volumétrica mediu-se 25 mL de Reagente de Wijs e juntou-se à mistura anterior;
4. Preparou-se o branco (pontos 2 e 3);
5. Deixou-se repousar durante uma hora no escuro;
6. Adicionou-se 20 mL de solução de KI e 150 mL de água;
7. Titulou-se com tiosulfato de sódio até desaparecer a cor amarela;
8. Deitou-se solução de amido e verificou-se se passava a cor azul;
9. Como não passava a azul anotou-se o volume de tiosulfato de sódio gasto;
10. Caso passasse a azul, continuava-se a titulação até desaparecer a cor e anotava-se o volume gasto de tiosulfato.

3.3.5. Índice de Peróxidos

A determinação do índice de peróxidos foi efectuada segundo o procedimento da American Oil Chemist's Society (AOCS), *Método Oficial Cd 8-53*.

A equação para o cálculo deste índice é a 3.4:

$$IP = \frac{(S-B) \times c_{\text{tiossulfato}} \times 1000}{m_{\text{amostra}}} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Em que:

S – volume (mL) da solução de tiossulfato gasto na titulação da amostra;

B – volume (mL) da solução de tiossulfato gasto no ensaio em branco;

C_{tiossulfato} – concentração exacta (mol/L) da solução de tiossulfato de sódio;

m_{amostra} – massa da amostra (g)

O índice de peróxido vem expresso em meq peróxido/kg amostra.

Material

- Matrizes de 250 mL;
- Provetas de 50 ± 1,0 mL
- Gobelés de 50 e 250 mL;
- Pipetas de Pasteur.

Equipamento

- Balança Analítica (Marca: Kern ALJ 220-4);
- Bureta Automática (Marca: 715 Dosimat Metrohm).

Reagentes/Soluções

- Mistura Solvente: Ácido Acético Glacial (Marca: José M. Vaz Pereira, SA) e Clorofórmio (Marca: Carlo Erba Reagents) (3:2);
- Solução saturada de Iodeto de Potássio (KI) (Marca: Fisher Scientific);
- Solução de tiossulfato de sódio, 0,1 M (Marca: Diedel-de Haen);
- Solução de amido.

Procedimento

1. Pesou-se cerca de 5g de amostra no matraz de 250 mL;
2. Adicionou-se 30 mL de mistura solvente;
3. De seguida adicionou-se cerca de 0,5 mL de solução saturada e KI;

4. Deixou-se repousar (com agitação ocasional);
5. Acrescentou-se 30 mL de água;
6. Titulou-se com tiosulfato de sódio até desaparecer a cor;
7. Adicionou-se solução de amido e verificou-se se havia mudança de cor para azul;
8. Como não existiu mudança de cor, anotou-se o volume de tiosulfato de sódio gasto.
9. Caso existisse mudança de cor, continuava-se a titulação até a cor desaparecer e anotava-se o volume de tiosulfato de sódio gasto.

3.3.6. Viscosidade cinemática a 40°C

A viscosidade foi determinada segundo a *Norma EN ISO 3104*.

A viscosidade cinemática pode ser determinada pela equação 3.5:

$$\nu = K(t - \vartheta) \text{ (Equação 3.5)}$$

Em que:

ν – viscosidade (mm²/s) ;

K – constante;

t – tempo experimental de passagem do fluido (seg);

ϑ – factor de correcção obtido da tabela de factores de correcção de Hagenbach (Tabela A.6: Anexo A).

Material

- Viscosímetro capilar 100 (Marca: Cannon Fenske);
- Pompe;e;
- Cronómetro;
- Termopar (Marca: Testo 922)

Equipamento

- Banho com controlo de temperatura (Marca: Thermomix BM).

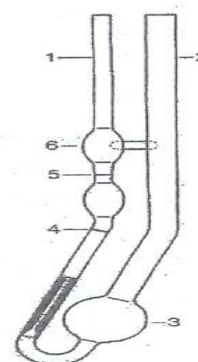
Reagentes/Soluções

- Acetona (Marca: Valente e Ribeiro, LDA) (utilizada para limpeza)

Procedimento

1. Previamente ligou-se o banho a 40°C;
2. Encheu-se o balão (3) do viscosímetro;
3. Colocou-se o viscosímetro dentro do banho e deixou-se a temperatura do biodiesel estabilizar a 40°C;
4. Com a pompete fez com que o biodiesel atingisse a marca (5);
5. Mediu-se o tempo de escoamento entre a marca (5) e a marca (4).

Figura 3.2: Esquema de um viscosímetro Cannon Fenske



3.3.7. Absorvância

3.3.7.1. Espectrofotometria UV/VIS

Com a determinação da absorvância pelo espectrofotômetro UV/VIS (marca: Shimadzu UV-160 A) pretende-se observar a alteração da cor do biodiesel armazenado, decorrente de possível oxidação.

Inicialmente fez-se um espectro (Anexo B) para que fosse possível escolher o comprimento de onda que seria estudado (363,0 nm). Depois de escolhido o comprimento de onda, são analisadas todas as amostras, sendo apontado o valor da absorvância dado pelo equipamento.

Para a obtenção do espectro foram utilizadas células de quartzo e para a determinação da absorvância ao longo do tempo foram utilizadas células de vidro, pois a determinação foi realizada a um comprimento de onda situado no visível.

Para as determinações foi utilizado como branco uma amostra de biodiesel idêntica ao inicial.

3.3.7.2. Espectrofotometria FTIR

A determinação da absorvância por espectrofotometria de infravermelho pretende corroborar os resultados obtidos pelos métodos descritos anteriormente.

Para o efeito foi utilizado um espectrofotómetro FTIR (marca: Thermo Electron Corporation) e foi determinado o espectro para a amostra inicial e as amostras com 118 dias de armazenamento. Os espectros obtidos possibilitam observar as alterações ocorridas na degradação do biodiesel.

A determinação da absorvância por espectrofotometria FTIR, é realizada por reflectância e são realizados 32 varrimentos. O número de onda situa-se numa gama de 399 e 4000 nm^{-1} e a resolução do equipamento é igual a 4.

4. Resultados e discussão

Neste capítulo vão ser apresentados todos os resultados obtidos no decorrer do trabalho, sendo também apresentadas as justificações prováveis para os resultados obtidos.

Todos os parâmetros (índice de acidez, índice de iodo, índice de peróxidos, teor de água, teor de ésteres, viscosidade cinemática e absorvância (UV/VIS e FTIR) foram medidos com regularidade durante todo o período de armazenamento.

Como já referido anteriormente o biodiesel produzido foi armazenado em três condições diferentes de temperatura: $T=6^{\circ}\text{C}$ (frigorífico), $T=40^{\circ}\text{C}$ (banho) e $18,6 < T < 25,9^{\circ}\text{C}$ (temperatura ambiente) (ver Anexo C) , sendo que em cada grupo de temperatura estavam também divididos por frascos fechados, abertos ao ar e abertos ao ar e à água.

Com a análise dos resultados obtidos vai ser possível verificar a degradação do biodiesel mediante as condições a que foi sujeito. Para uma melhor compreensão das condições que podem afectar a composição e as propriedades do biodiesel os resultados serão apresentados evidenciando a influência da temperatura bem como a influência das condições de armazenamento. Por fim e numa tentativa de confirmar todos os resultados apresentados serão também apresentados os espectros obtidos por espectrofotometria FTIR para a amostra inicial e amostras finais.

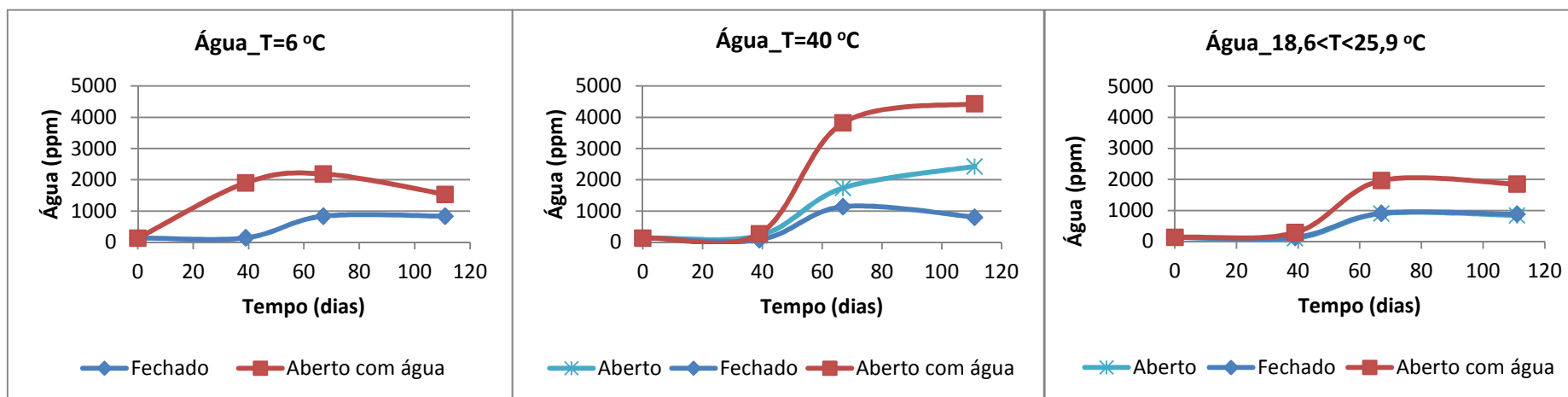
Alguns dos resultados poderão ter sido afectados pela contaminação de compostos do plástico, presente nas tampas dos frascos de armazenamento. É de ter em conta que o plástico degrada com o contacto com biodiesel e durante a realização deste trabalho verificou-se que no caso das amostras colocadas a 6°C , as tampas mantiveram-se intactas durante as 16 semanas de realização do trabalho, já no caso das amostras armazenadas à temperatura ambiente, apenas algumas das tampas (30 a 40%) apresentaram degradação após algum tempo de armazenamento e isto ocorreu só nos frascos que continham biodiesel em contacto com ar e com ar e água. Por fim, no caso das amostras armazenadas a 40°C , todas as tampas degradaram, num período mais curto que no caso anterior. Como estas amostras se encontravam num ambiente saturado em vapor de água, foi necessário trocar as tampas de plástico danificadas por tampas de vidro. No entanto estas tampas não vedavam os frascos como as de plástico, e como o ambiente era saturado em vapor de água, este condensava e podia entrar para dentro dos frascos, fazendo com que o teor de água aumentasse.

Os valores obtidos na determinação dos parâmetros encontram-se no Anexo B, e os exemplos de cálculo estão apresentados no Anexo A.

4.1. Teor de água

Como já foi dito anteriormente, foi adicionada água a algumas amostras. Para que a água tivesse efeito sobre o biodiesel, os frascos eram agitados com regularidade, de forma a saturar o biodiesel em água. No entanto as amostras nunca eram agitadas no dia da realização das análises para que o tempo de repouso fosse suficiente para separar a água ficando só retida a que era solúvel à temperatura a que as amostras se encontravam.

Na Figura 4.1 estão apresentados os resultados obtidos ao longo do tempo para o teor de água para amostras armazenadas a diferentes temperaturas.



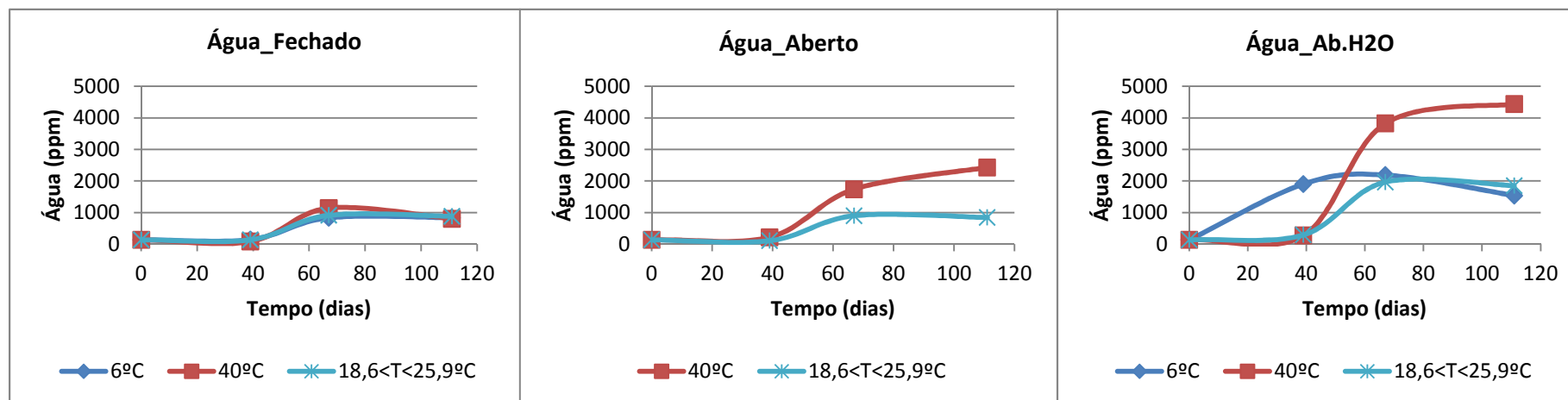


Figura 4.1: Teor de água obtido ao longo do tempo

Observando a Figura 4.1 verifica-se que o teor de água aumenta em todos os casos, sendo mais acentuado nos casos em que as amostras estão em contacto com ar e água, pois nestas amostras foi adicionada água inicialmente e foram agitadas regularmente de forma a promover a absorção da água por parte do biodiesel. Como se pode observar, inicialmente as amostras apresentam valores baixos para o teor de água (134,8 ppm). A maior subida do teor de água ocorre na amostra armazenada a 40°C e exposta a ar e água. Verifica-se que com o aumento da temperatura a quantidade de água absorvida é maior nas amostras que se encontravam em contacto com água. No caso das amostras colocadas a 40°C e em frascos abertos é natural que o teor de água também seja elevado pois os frascos estavam mergulhados num banho (40°C) onde a atmosfera estava saturada de vapor de água.

No entanto, verifica-se que a amostra que se encontrava a 6°C e em frascos abertos com água apresenta uma subida no teor de água, no dia 40 que as outras amostras não apresentam. Se compararmos os resultados obtidos para o teor de água com os resultados obtidos para o índice de acidez (ponto 4.2), verifica-se nas amostras com água e a 40°C, apenas a partir do dia 40 o índice de acidez aumenta. Isto acontece por não existir água para reagir com os ésteres e formar ácidos.

Estes resultados poderão ter explicação na agitação, que pode não ter sido equivalente em todas as amostras, tendo sido maior no caso da amostra a 6°C, fazendo com que o biodiesel absorvesse maior quantidade de água, relativamente à quantidade absorvida pelas outras amostras. Estas, teoricamente, deveriam reter mais água pois a solubilidade da água no biodiesel aumenta com o aumento da temperatura. Os resultados obtidos poderão também estar afectados da saturação ou degradação da solução de titulação (coulomat C). Esta solução é mudada antes de cada análise e é muito sensível e degrada muito rapidamente, para tentar evitar que isto ocorresse durante o período de análise, as primeiras amostras a serem analisadas eram as que se encontravam fechadas, seguidas das que estavam em contacto com ar e por fim as que estavam em contacto com ar e água, pois estas iriam apresentar maior teor de água, o que faria com que a solução saturasse e degradasse mais rápido. No entanto, mesmo com as devidas precauções, por vezes existiam dificuldades de leitura pois os valores obtidos para a mesma amostra não eram idênticos, o que levava a mais injeções, logo maior saturação da solução. Outra situação que faz com que a solução degrade é o facto do aparelho ser desligado e ligado várias vezes, fazendo com que a solução tenha que estabilizar de cada vez que isto acontece, quanto mais vezes isto for feito, mais rápido a solução degrada. No entanto, na mesma linha em que o equipamento está ligado, estão equipamentos (como o forno pirolítico) que fazem com que o disjuntor entre em sobrecarga, o que faz disparar o mesmo. Como os equipamentos trabalhavam em simultâneo, era frequente o coulometro desligar e ao voltar a ligar necessitar de estabilizar, fazendo com que a solução fosse degradando, podendo alterar assim, os resultados obtidos.

Segundo Van Gerpen et al (1996), para biodiesel com baixo índice de peróxidos (sem degradação) e em contacto com água, os valores obtidos para teor de água variaram entre 37 ppm ($t=0$) e o valor máximo de 1595 ppm ao fim de 5 horas de agitação. Para o caso das amostras com elevado índice de peróxidos (amostras degradadas) foram obtidos valores iguais a zero, o que os autores do trabalho justificam com a possível interferência dos peróxidos existentes no biodiesel muito oxidado com a solução usada na análise da água. No entanto, no presente trabalho este facto parece não ter acontecido pois no biodiesel com valores mais elevados do índice de peróxidos o teor de água medido foi elevado (Van Gerpen, et al. 1996).

4.2. Índice de Acidez

Os resultados obtidos para o índice de acidez ao longo do tempo em amostras armazenadas a temperaturas diferentes estão representados na Figura 4.2.

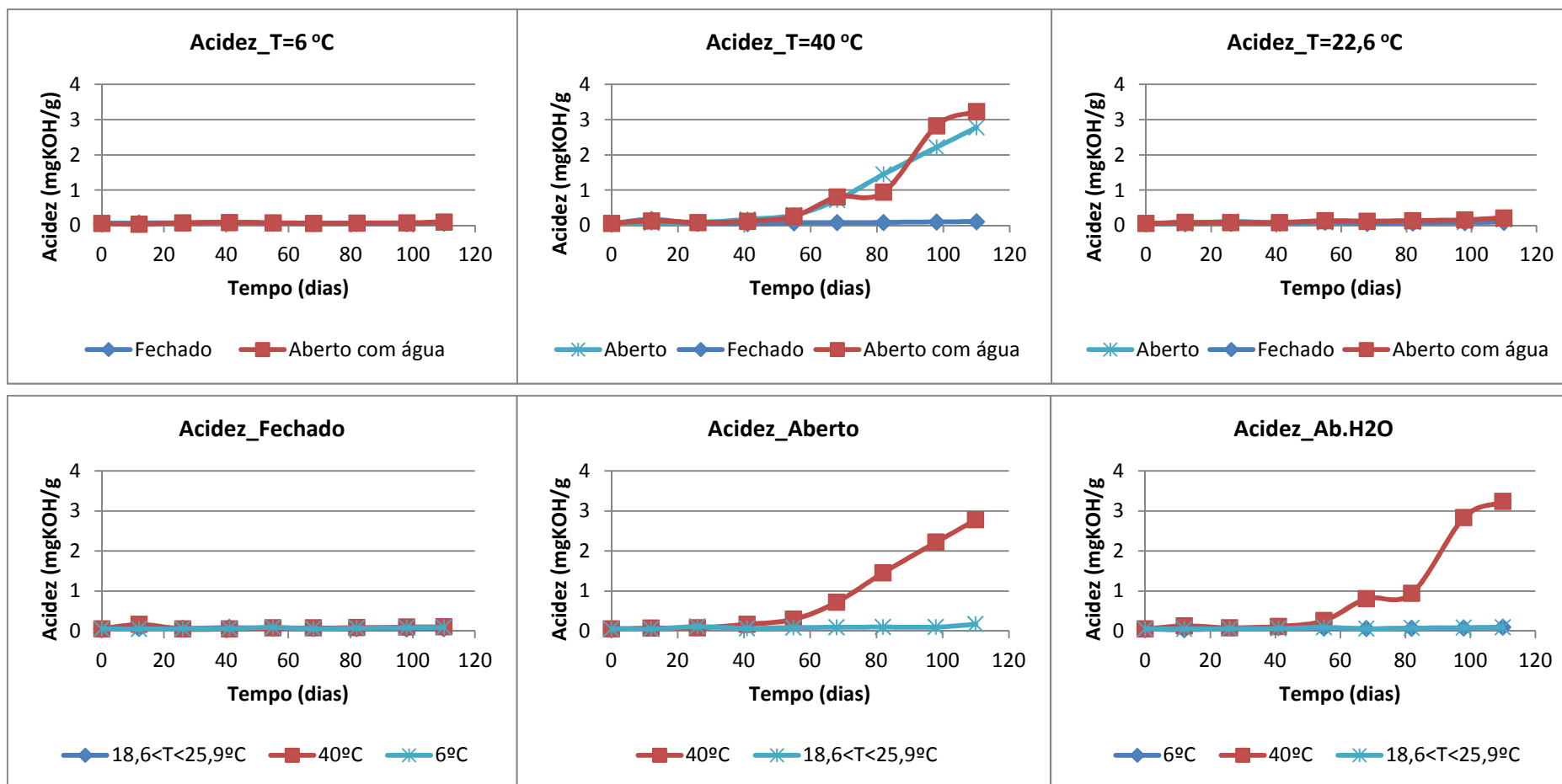
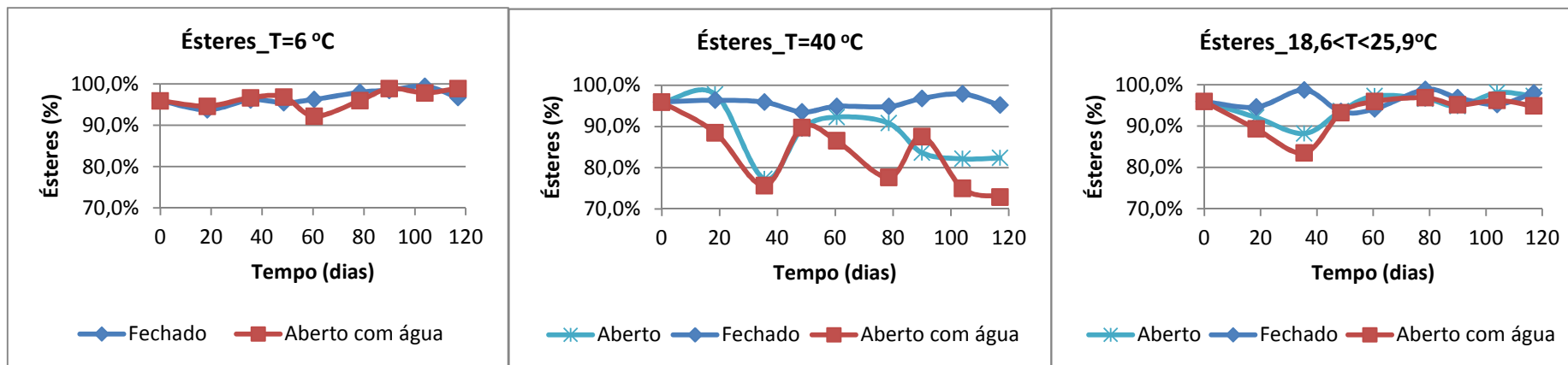


Figura 4.2: Índice de acidez obtido ao longo do tempo

Como se pode observar na Figura 4.2 tanto para as amostras armazenadas a 6°C como para as amostras à temperatura ambiente o índice de acidez mantém-se praticamente constante durante todo o período de armazenamento. No caso das amostras a 40° C e colocadas em frascos fechados também se verifica que o índice de acidez se mantém à volta do valor inicial, no entanto para as amostras colocadas a 40°C expostas ao ar e expostas ao ar e à água o índice de acidez aumenta a partir do dia 40. Esta subida está relacionada com a oxidação do biodiesel. Esta oxidação pode ter ocorrido devido à presença de ar, água e de temperatura elevada. A acidez pode ser influenciada pela oxidação secundária, pois existe formação de aldeídos que são oxidados a ácidos. Os ácidos podem também ser formados quando existe água na amostra, o que causa a hidrólise dos ésteres em álcoois e ácidos.

4.3. Teor de Ésteres Totais

Na Figura 4.3 estão apresentados os resultados obtidos para o teor de ésteres ao longo do tempo.



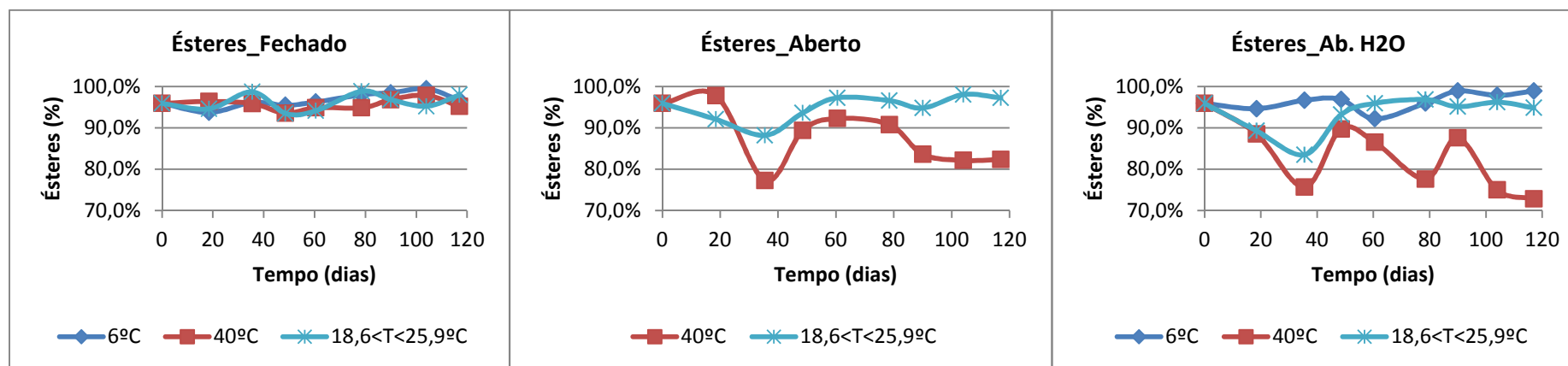


Figura 4.3: Teor de ésteres totais obtido ao longo do tempo

Era esperado que o teor de ésteres baixasse com o tempo, visto estar a ocorrer degradação. Num limite, em que não existisse degradação, os valores manter-se-iam constantes. Ao analisar a Figura 4.3 verifica-se que no caso de o armazenamento ser feito a $T=6^{\circ}\text{C}$, os valores mantêm-se relativamente constantes, para as duas condições analisadas. Já no caso de se realizar um armazenamento a 40°C , verificam-se várias alterações no valor do teor de ésteres, mas apenas para as amostras expostas a ar (abertas) e nas expostas a ar e água (abertas com água). Nestes dois casos pode-se observar que apesar das variações nos valores do teor de ésteres, a tendência é para diminuir, o que pode ser explicado pela ocorrência de degradação durante o tempo de armazenamento. A amostra que se encontrava fechada, apresenta apenas uma ligeira alteração nos valores, sendo possível dizer que os valores do teor de ésteres se mantiveram praticamente constantes ao longo do tempo, ou seja, esta amostra, quando avaliada apenas pelo teor de ésteres, não apresenta indícios de degradação. Analisando os resultados obtidos para as amostras à temperatura ambiente, nota-se uma variação por volta do dia 40, voltando a rondar o valor inicial até ao fim.

Observando os gráficos do teor de ésteres, no caso das amostras fechadas verifica-se que a temperatura não influencia muito este parâmetro. No entanto quando se analisa os resultados obtidos para amostras expostas a ar, a variação de temperatura já influencia este parâmetro, pois quanto mais elevada for a temperatura menor é o teor de ésteres obtido. Também no caso das amostras expostas a ar e água se verifica que

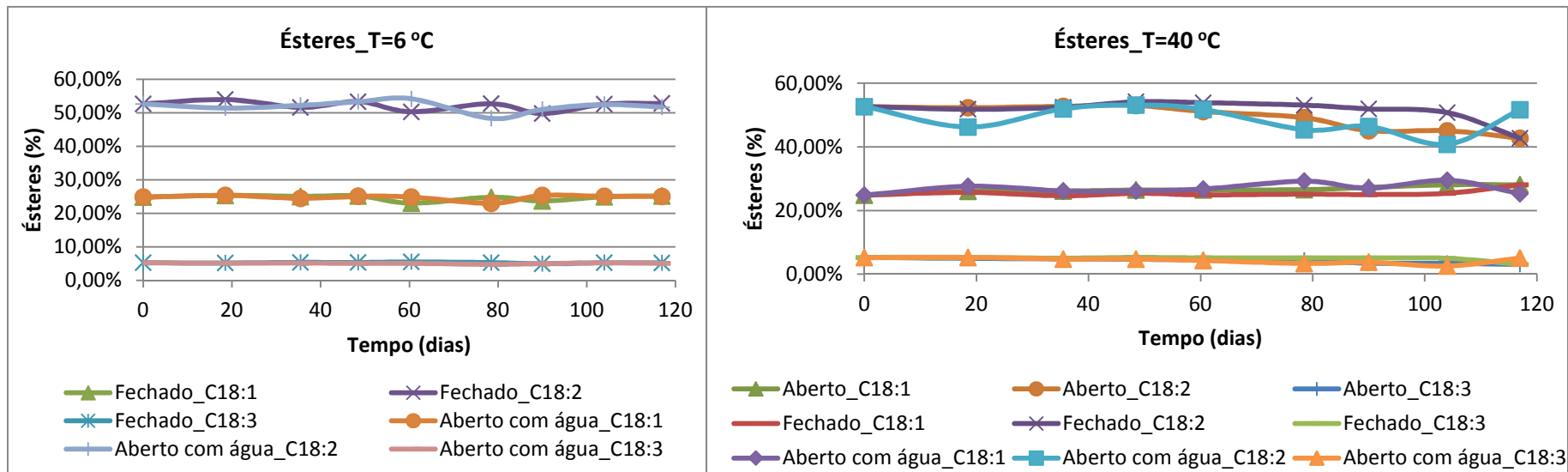
a temperatura tem influência no parâmetro determinado. Tal como no caso anterior a temperatura mais levada é a que mais faz variar o teor de ésteres.

Como explicado no capítulo 2 (subcapítulo 2.5) no início da oxidação ocorre isomerização de hidroperóxidos, mas não existe quebra de ligações dos ésteres. Estas ligações só quebram quando ocorre a decomposição de hidroperóxidos. Por isso é de esperar que enquanto existir formação de hidroperóxidos (oxidação primária) o valor do teor de ésteres não sofre alterações significativas.

4.4. Teor de Ésteres Oléico, Linoléico, Linolénico

Neste ponto vão ser só tidos em conta os ésteres de ácidos gordos: Oléico, Linoléico, Linolénico. Estes três ésteres são os que maior influência têm na degradação do biodiesel, devido ao número de ligações duplas e provavelmente também ao comprimento da cadeia.

Na Figura 4.4 são apresentados os resultados obtidos para os ésteres Oléico, linoléico e Linolénico.



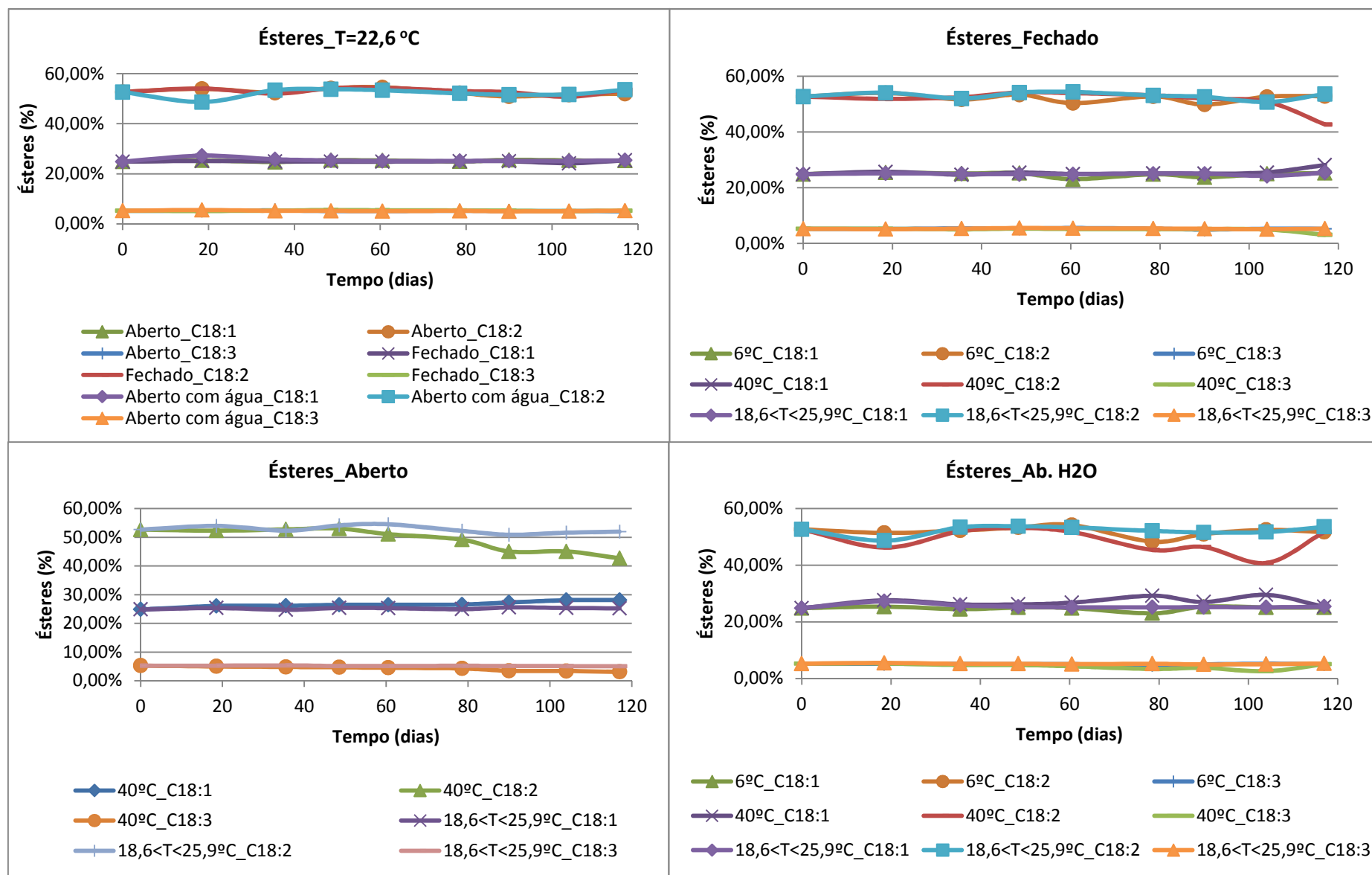


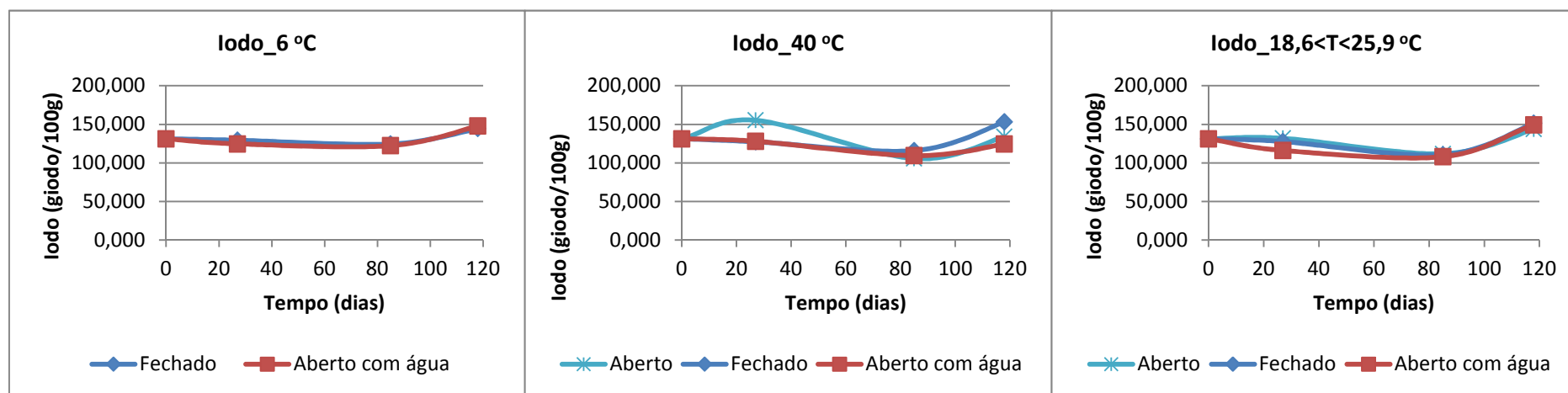
Figura 4.4: Teor de ésteres oleico, linoleico e linolenico obtido ao longo do tempo

Ao analisar a Figura 4.4 verifica-se que as maiores variações ocorrem a 40°C e no éster de ácido linoléico (C18:2). O que apresenta menos variação é o éster de ácido Linolénico (C18:3). O éster de ácido gordo Oléico (C18:1) apresenta alguma variação, mas menor que no caso do C18:2. Era de esperar que o éster que apresentaria maior variação seria o éster de ácido Linolénico (C18:3), pois é o que tem maior número de ligações duplas, no entanto a degradação não está só relacionada com o número de ligações duplas, mas também com a sua posição relativa.

Continuando a analisar a Figura 4.4 verifica-se também que para além da influência da temperatura, o ambiente em que as amostras foram armazenadas também influencia este parâmetro. Assim, para as amostras expostas a um ambiente saturado de ar e água verifica-se uma maior variação do éster de ácido linoléico ao longo do tempo.

4.5. Índice de Iodo

Os resultados obtidos ao longo do tempo de armazenamento para o índice de iodo podem ser observados na Figura 4.5.



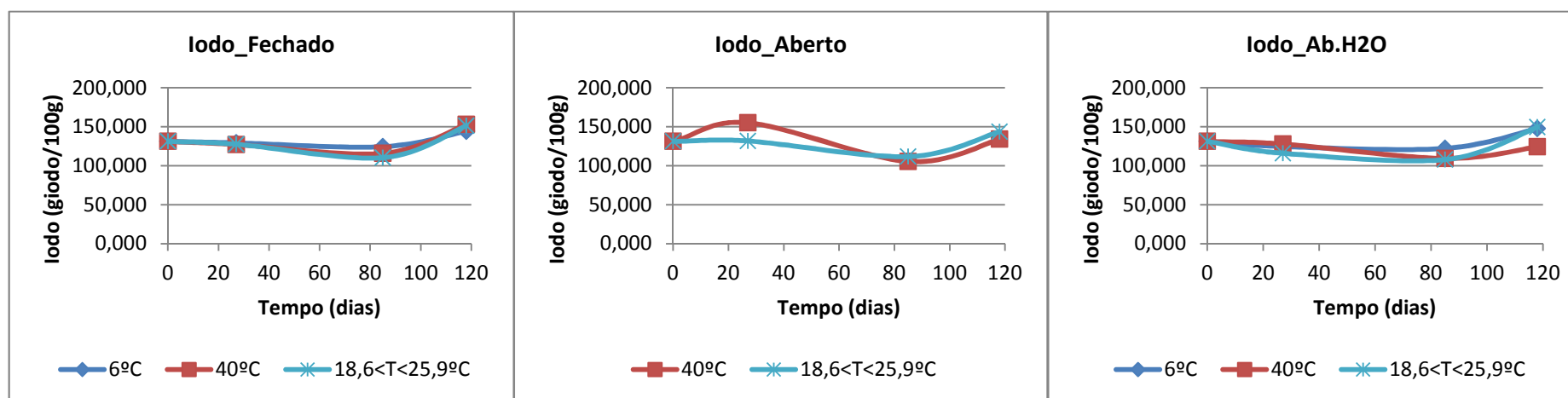


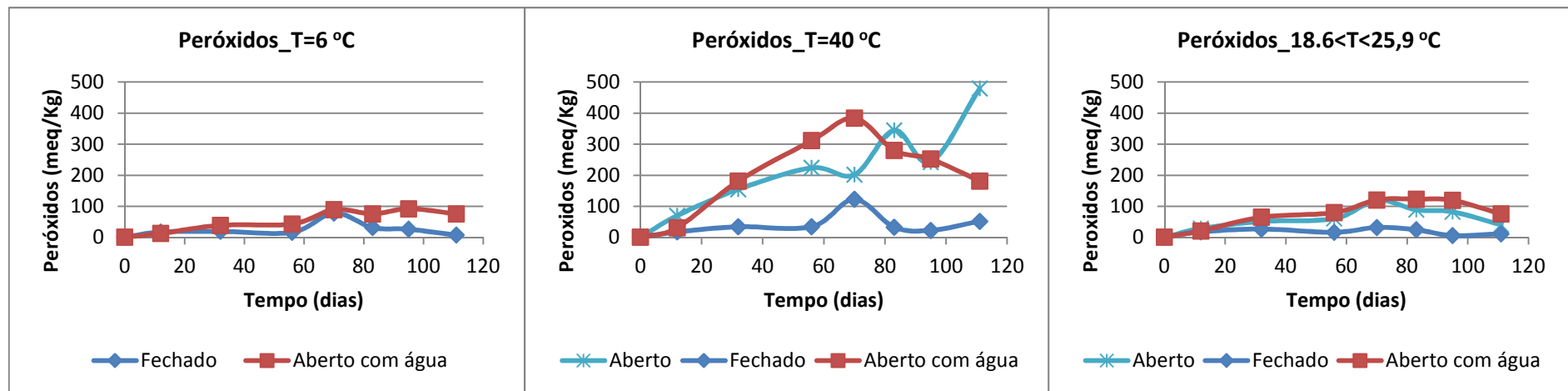
Figura 4.5: Índice de iodo obtido ao longo do tempo

Como se pode observar na Figura 4.5 para todas as temperaturas e condições de armazenamento o índice de iodo mantém-se praticamente constante, apresentando apenas umas ligeiras oscilações, principalmente para as amostras a 40°C. Era esperado que com a oxidação os valores do índice de iodo diminuíssem, pois as ligações duplas seriam quebradas, no entanto, os resultados não mostram isso claramente. Poderá ter ocorrido rearranjo das ligações duplas, não existindo quebra, o que fez com que os valores do índice de iodo rondassem o valor obtido inicialmente.

Neste parâmetro apenas se vê uma ligeira influência da temperatura, nos resultados obtidos, no entanto, não é tão visível como noutros parâmetros. Detecta-se ainda uma subida dos valores em todas as amostras correspondentes ao fim do período de ensaio, independentemente da temperatura e das condições de armazenamento, o que não tem uma justificação lógica, podendo corresponder a um problema experimental verificado aquando das determinações do índice de iodo.

4.6. Índice de Peróxidos

Na Figura 4.6 estão apresentados os resultados obtidos para o índice de peróxidos ao longo do tempo em amostras armazenadas a diferentes temperaturas.



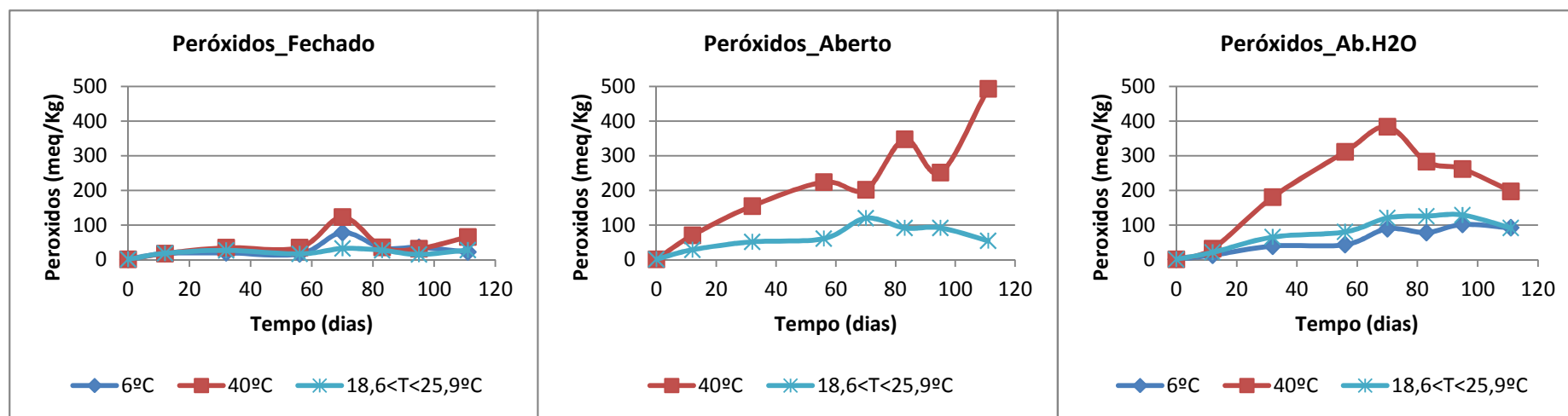


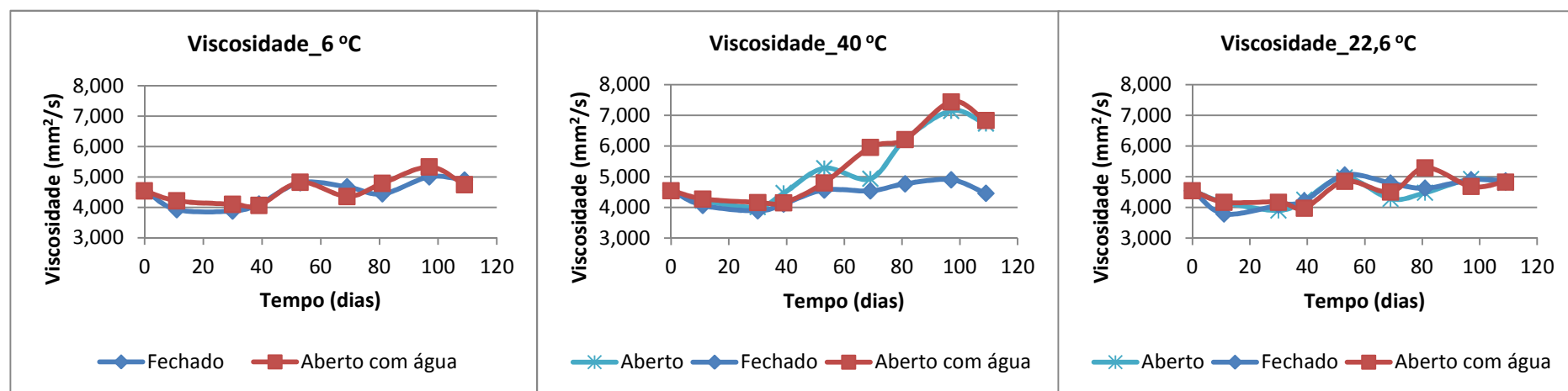
Figura 4.6: Índice de peróxidos obtido ao longo do tempo

Como é possível observar na Figura 4.6 praticamente todas as amostras mostram variações no índice de peróxidos, mas as que se evidenciam mais são as amostras colocadas a 40°C e expostas a ar e expostas a ar e água. É possível verificar que no caso das amostras colocadas a 40°C e expostas a ar e água existe um aumento do índice de peróxidos até um valor máximo, seguido de um decréscimo. Este comportamento pode ser explicado pelas reacções de oxidação, pois inicialmente existe formação de peróxidos, o que faz com que o índice aumente, até atingir um máximo. É aqui que a oxidação secundária passa a ser a predominante, ou seja, o consumo de peróxidos para formação de compostos como, por exemplo, aldeídos ocorre numa taxa mais elevada. Para a mesma temperatura e para a amostra exposta apenas a ar, verifica-se que o índice de peróxidos apenas aumenta, o que significa que a formação de peróxidos ainda é maior que o consumo. Para os casos das amostras armazenadas a 6°C e 18,6<T<25,9°C, nota-se que apesar de ligeiro, existe um pequeno aumento nos resultados das que se encontram expostas a ar e expostas a ar e água. Ou seja, para estas amostras a oxidação ocorre de forma mais lenta que a oxidação nas amostras a 40°C. Para as três diferentes temperaturas, as amostras que se encontram fechadas, mantem-se praticamente constantes. As variações encontradas nestas amostras devem-se provavelmente a erros de análise. Apenas a amostra fechada a 40°C

apresenta no final uma subida, no entanto não é possível concluir se a taxa de oxidação estaria a subir, a variação existente, pode ser mais um erro de análise. Para qualquer condição de armazenamento, a temperaturas mais baixas verifica-se que existe uma ligeira tendência crescente no índice de peróxidos.

4.7. Viscosidade cinemática a 40°C

Os resultados obtidos ao longo do tempo para a viscosidade encontram-se na Figura 4.7.



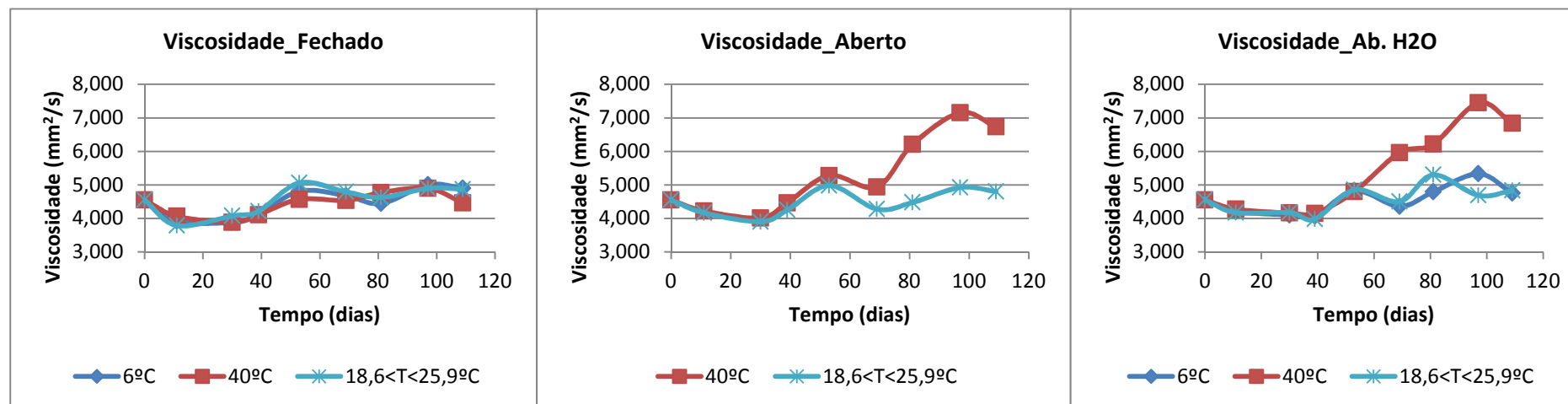


Figura 4.7: Viscosidade cinemática a 40°C obtida ao longo do tempo

Na Figura 4.7 é possível verificar que tal como nos casos anteriores as maiores alterações ocorrem para as amostras armazenadas a 40°C. Para esta temperatura e para as amostras em contacto com ar e em contacto com ar e água denota-se uma maior subida no valor da viscosidade. As subidas na viscosidade podem estar relacionadas com a formação de polímeros que provêm da reacção secundária de oxidação. Mais uma vez verifica-se que a taxa de degradação do biodiesel é maior para amostras expostas a 40°C e em contacto com ar e com ar e água. Para todas as outras amostras a verifica-se que a viscosidade pouco aumenta, mantendo-se praticamente constante.

4.8. Absorvância a 363,0 nm

Com este parâmetro apenas se pretende observar a alteração de cor e turvação no biodiesel durante o tempo de armazenamento. A alteração de cor e a turvação indicam degradação e eventual presença de água não dissolvida.

Na Figura 4.8 é possível observar os resultados obtidos para a absorvância (UV/VIS) obtidos para amostras armazenadas a diferentes temperaturas.

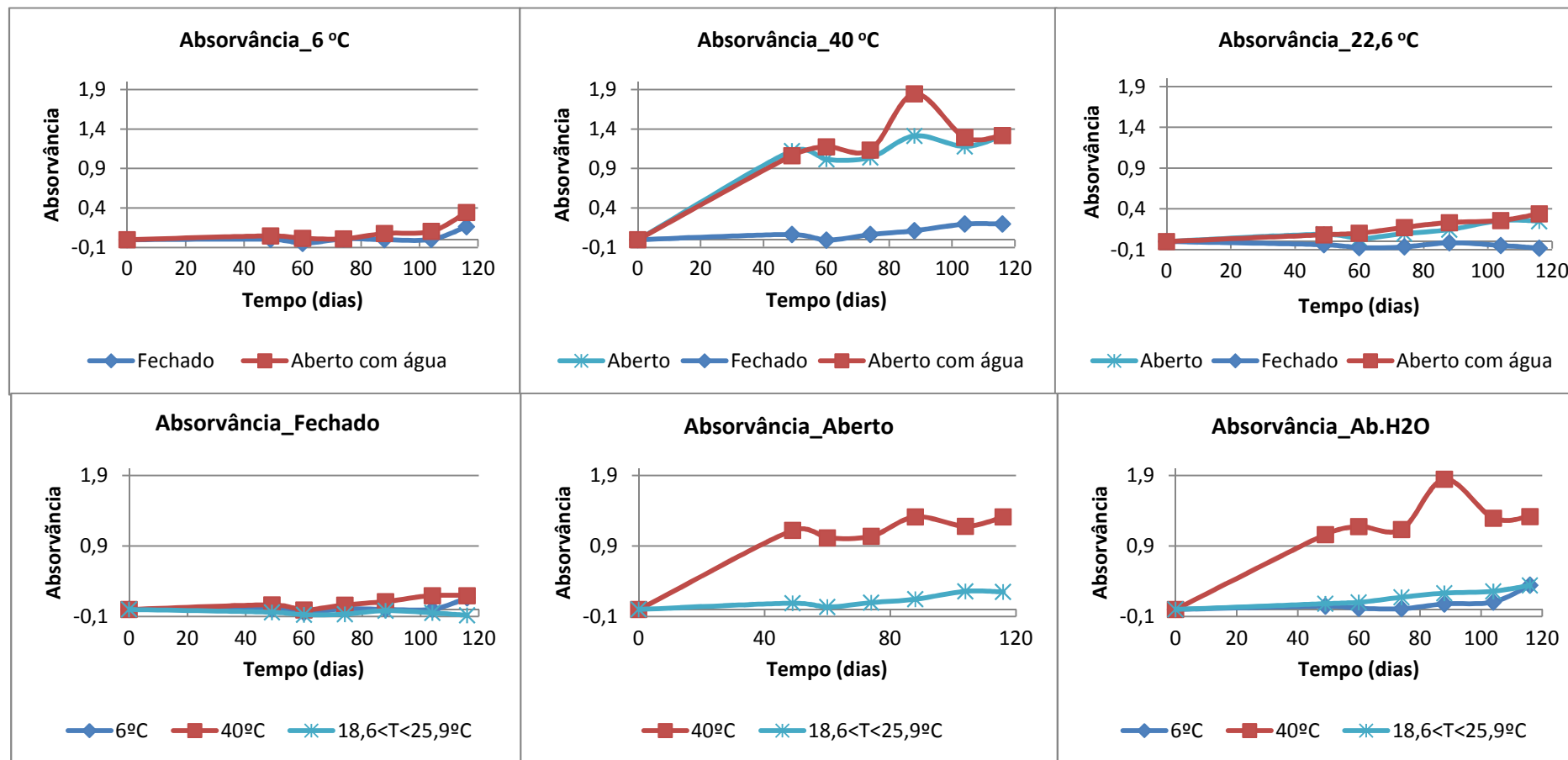


Figura 4.8: Absorvância (UV/VIS) a 363,0 nm obtida ao longo do tempo

Na Figura 4.8 verifica-se as mudanças de cor do biodiesel ao longo do tempo. Tal como para os outros parâmetros verifica-se que as amostras a 40°C e expostas a ar e a ar e água apresentam maior alteração na cor, logo maior degradação. No caso das amostras armazenadas à temperatura ambiente e frascos fechados verifica-se que praticamente não existe alteração de cor. Nos restantes casos, verifica-se um ligeiro aumento, o que indica alguma degradação, no entanto menor que no primeiro caso analisado (40°C e exposição ao ar e ao ar e água).

É necessário ter em conta que com o tempo de armazenamento, as amostras correspondentes aos ensaios a 40°C em que foi adicionada água inicialmente, ao arrefecer começaram a saturar e apresentar um aspecto diferente do inicial, mais turvo, devido a emulsões entre a água e o biodiesel ou os ácidos gordos formados. Estas emulsões vão alterar os resultados obtidos, pois a turvação influencia a leitura no espectrofotómetro.

4.9. Alterações de cor no biodiesel

As alterações de cor do biodiesel permitem uma análise inicial e superficial da degradação. Ao longo do trabalho foi possível observar as diferenças de cor do biodiesel ao longo do período de armazenamento. Apesar de também ter sido realizado um teste baseado em espectrofotometria UV/VIS para quantificar a cor do biodiesel, é também possível analisar visualmente a mudança no aspecto do biodiesel. Como já foi dito no ponto 4.8 as amostras com água poderão ter ficado saturadas ou então também poderão ter sido criadas emulsões o que leva a que as amostras fiquem turvas.

Na Figura 4.9 são apresentadas algumas das medições realizadas, para que seja possível observar-se as diferenças visuais do biodiesel armazenado.



a)



b)



c)



d)

Figura 4.9: Alterações visuais do biodiesel durante o tempo de armazenamento: a) Biodiesel inicial; b) 34 dias de armazenamento; c) 76 dias de armazenamento; d) 118 dias de armazenamento

Como se pode verificar pela Figura 4.9, o aspecto do biodiesel sofreu alterações visuais durante o tempo de armazenamento a que esteve sujeito. Inicialmente o biodiesel apresenta-se límpido e claro. Com o passar do tempo e mediante as diferentes temperaturas e condições de armazenamento o biodiesel apresentou aspectos diferentes e foi-se alterando.

As amostras 2,5 e 8 correspondem a um armazenamento de 6°C e frascos fechados. No caso das amostras 10, 13 e 16 o armazenamento também a 6°C foi realizado juntando água e ar ao biodiesel. As amostras 18, 21 e 24 foram armazenadas a 40°C e postas em contacto com o ar. As 26, 29 e 32 também foram colocadas a 40°C mas em frascos fechados, por sua vez as amostras 34, 37 e 40 além de estarem a 40°C encontravam-se expostas a ar e água. Por fim vêm as amostras armazenadas à temperatura ambiente, as 42, 45 e 48 estiverem em contacto com o ar. As 50, 53 e 56 encontraram-se fechadas e as 58, 61 e 64 estiveram em contacto com ar e água.

Ao observar a Figura 4.9 verifica-se que no caso das amostras colocadas a 6°C e em frascos fechados não existe grande alteração na cor do biodiesel. Já para as amostras 10, 13 e 16 verifica-se que existe uma ligeira diferença no aspecto do biodiesel.

Já as amostras colocadas a 40°C e em contacto com o ar apresentam diferenças, principalmente do início para as amostras armazenadas durante 34 dias. As amostras colocadas à mesma temperatura mas em frascos fechados apresentam diferença significativa desde o início do armazenamento até ao final. Por fim as amostras a 40°C e expostas a ar e água apresentam uma cor forte ao fim de 34 dias, mas no entanto depois tornam-se esbranquiçadas, isto pode estar relacionado com a temperatura, o contacto com o ar e água. Estes três factores causam uma maior oxidação, por isso era de esperar verificar esse processo visualmente. Esta alteração de cor pode também estar relacionada com a saturação em água do biodiesel e com a criação de emulsões.

No que diz respeito às amostras que foram armazenadas a temperatura ambiente ($18,6 < T < 25,9^{\circ}\text{C}$) verifica-se que as que tiveram apenas contacto com o ar alteram a sua cor para uma mais escura, já as que estiveram fechadas mantêm praticamente a cor inicial e as que foram postas em contacto com ar e água apresentam uma cor mais escura com o passar do tempo de armazenamento e no final estão mais baças, o que mais uma vez pode ser devido a água emulsionada no biodiesel.

4.10. Espectrofotometria FTIR

Por este método apenas foram analisadas as amostras inicial e finais. Os resultados permitem confirmar o que já foi dito anteriormente.

Na Figura 4.10 estão todos os espectros obtidos para as amostras analisadas. É necessário ter em conta que as amostras foram secas antes de serem analisadas por este método, pois a existência de água influencia os resultados.

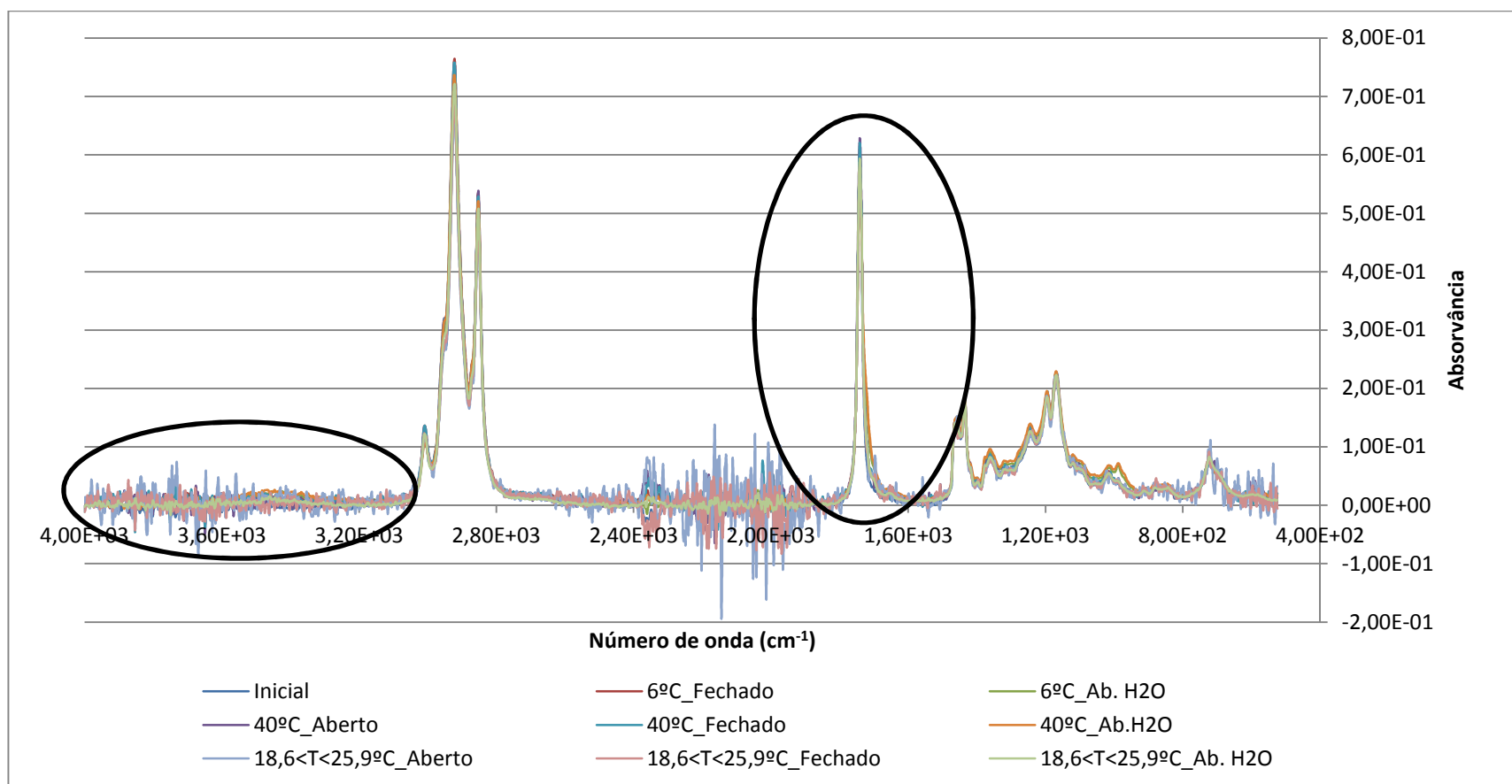


Figura 4.10: Espectros obtidos para as amostras inicial e finais das amostras estudadas

Ao analisar a Figura 4.10 apenas se consegue perceber que todas as amostras têm comportamento idêntico. No entanto, para ser possível confirmar os resultados anteriores é necessário ter maior percepção das variações existentes no espectro. Para isso vão ser apresentados apenas as gamas dos números de onda que interessam à análise da degradação do biodiesel.

Na Figura 4.11 está representado o espectro parcial com número de onda compreendido entre 1600 e 1800 cm^{-1} .

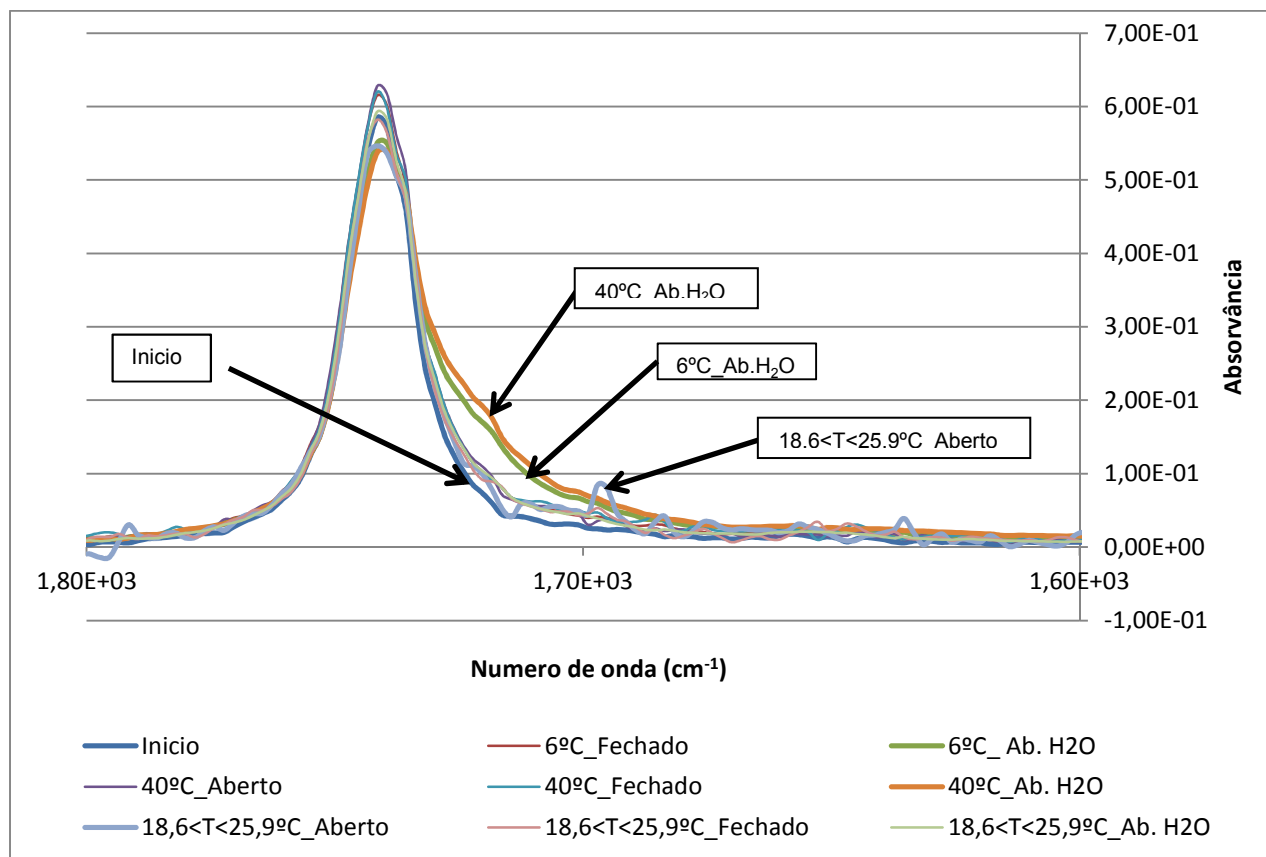


Figura 4.11: Espectro parcial com número de onda compreendido entre 1600 e 1800 cm^{-1}

Esta gama de números de onda corresponde a ligações éster. Observando a Figura 4.11 verifica-se que para a amostra armazenada a 40°C e em contacto com ar e água a absorvância máxima é mais baixa e ligeiramente acima de 1700 cm^{-1} apresenta uma absorvância mais elevada. Isto mostra que o biodiesel degradou. O mesmo comportamento é também verificado para a amostra em contacto com ar e água e armazenada a 6°C.

Na Figura 4.12 é apresentado outro espectro parcial com número de onda compreendido entre 3150 e 3650 cm^{-1} . Este intervalo corresponde a hidroperóxidos e interações do grupo OH.

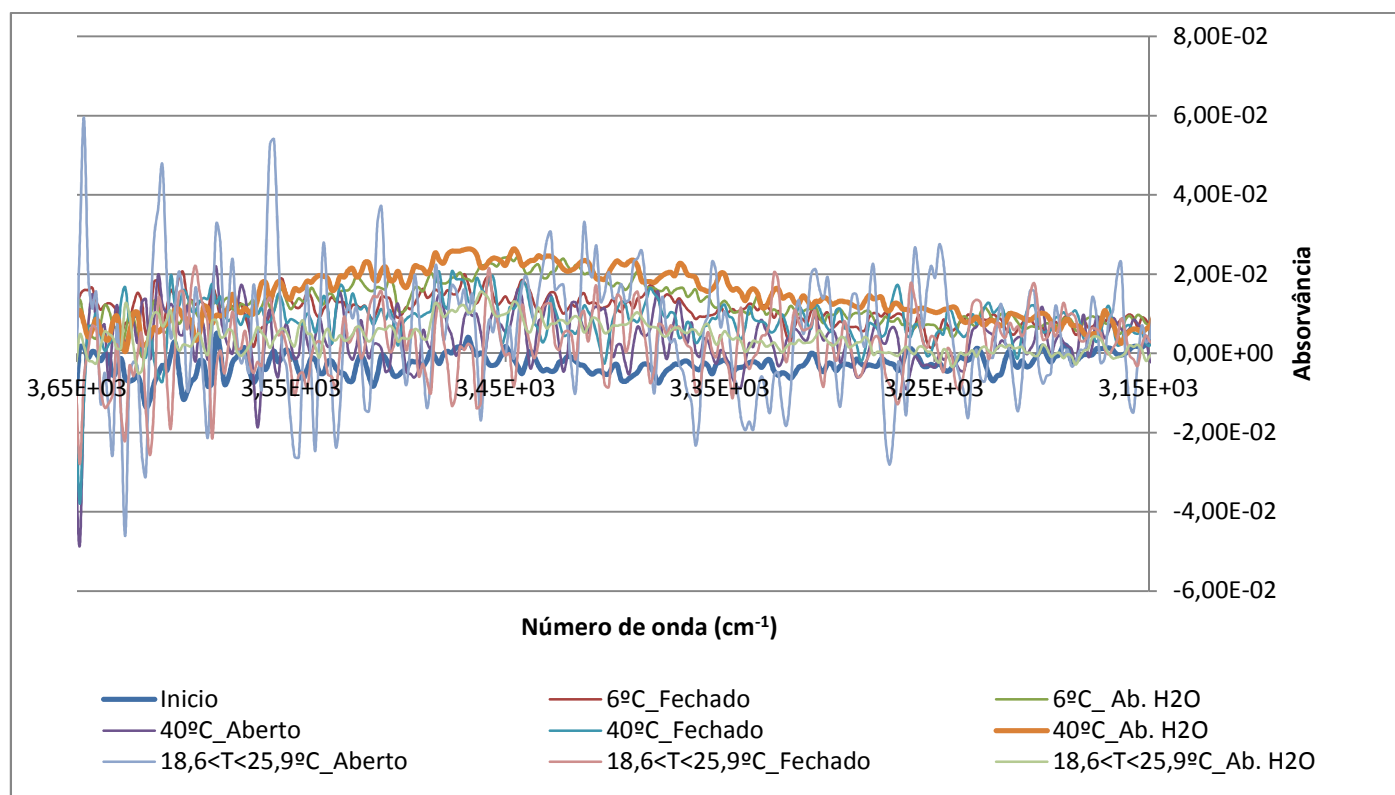


Figura 4.12: Espectro parcial com número de onda compreendido entre 3150 e 3650 cm^{-1}

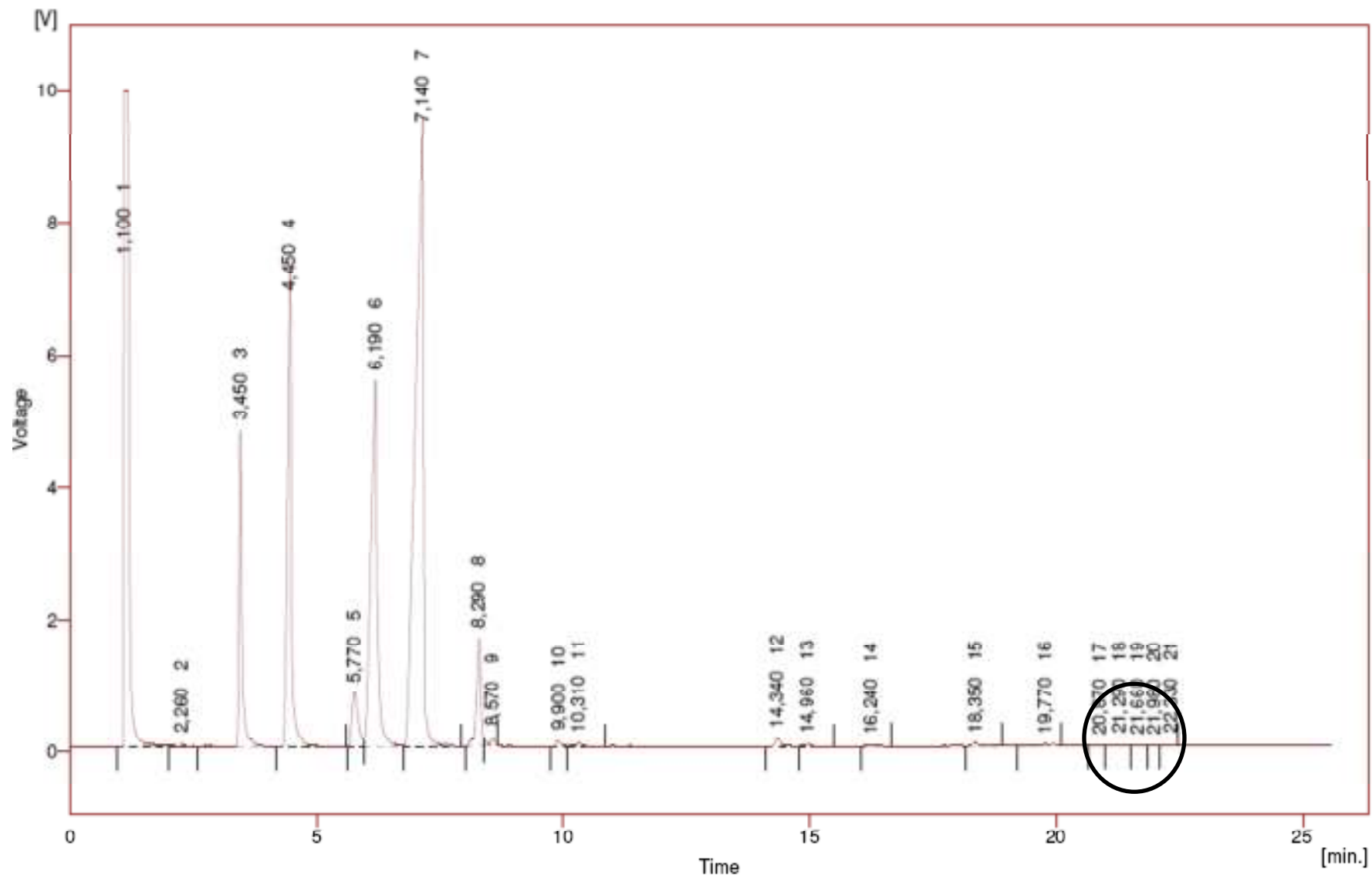
Na Figura 4.12 observa-se que no caso da amostra armazenada a 40°C e exposta a ar e água é a que apresenta maior variação na absorvância, relativamente à absorvância inicial. Esta variação tanto pode estar relacionada com a formação de hidroperóxidos, como pela presença de água, embora as amostras tenham sido secas antes da análise.

Como se pretendia, é possível confirmar os resultados anteriores através da análise do espectro FTIR. Assim verifica-se que biodiesel armazenado sob condições extremas como temperatura a 40°C e contacto com ar e água degrada muito mais que armazenado nas outras condições.

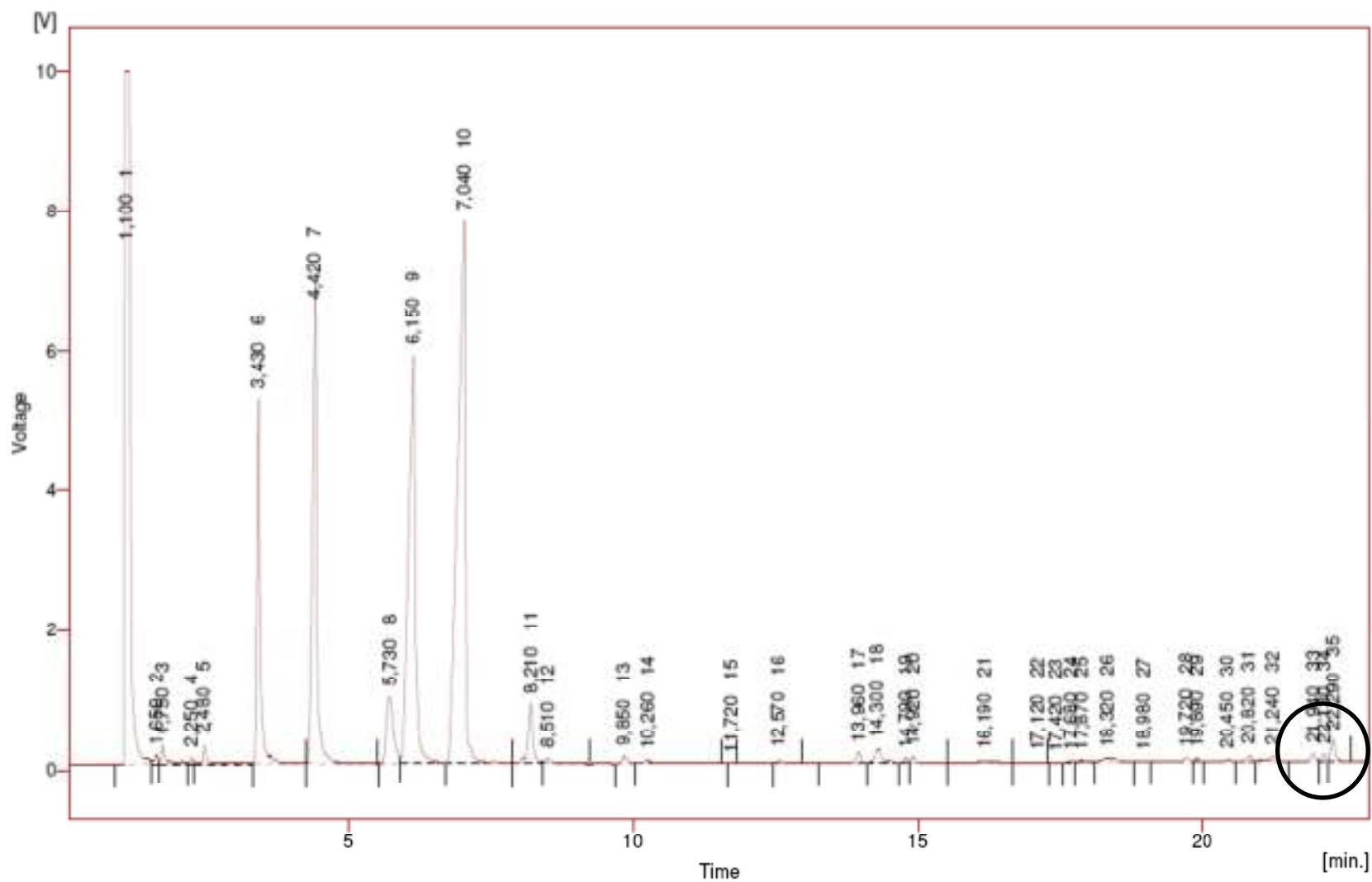
4.11. Visualização da formação de ácidos gordos através da análise de cromatogramas

Com a ocorrência de oxidação é provável que os ésteres degradem e formem ácidos gordos. Esta degradação pode ser visível através dos cromatogramas obtidos na análise do teor de ésteres.

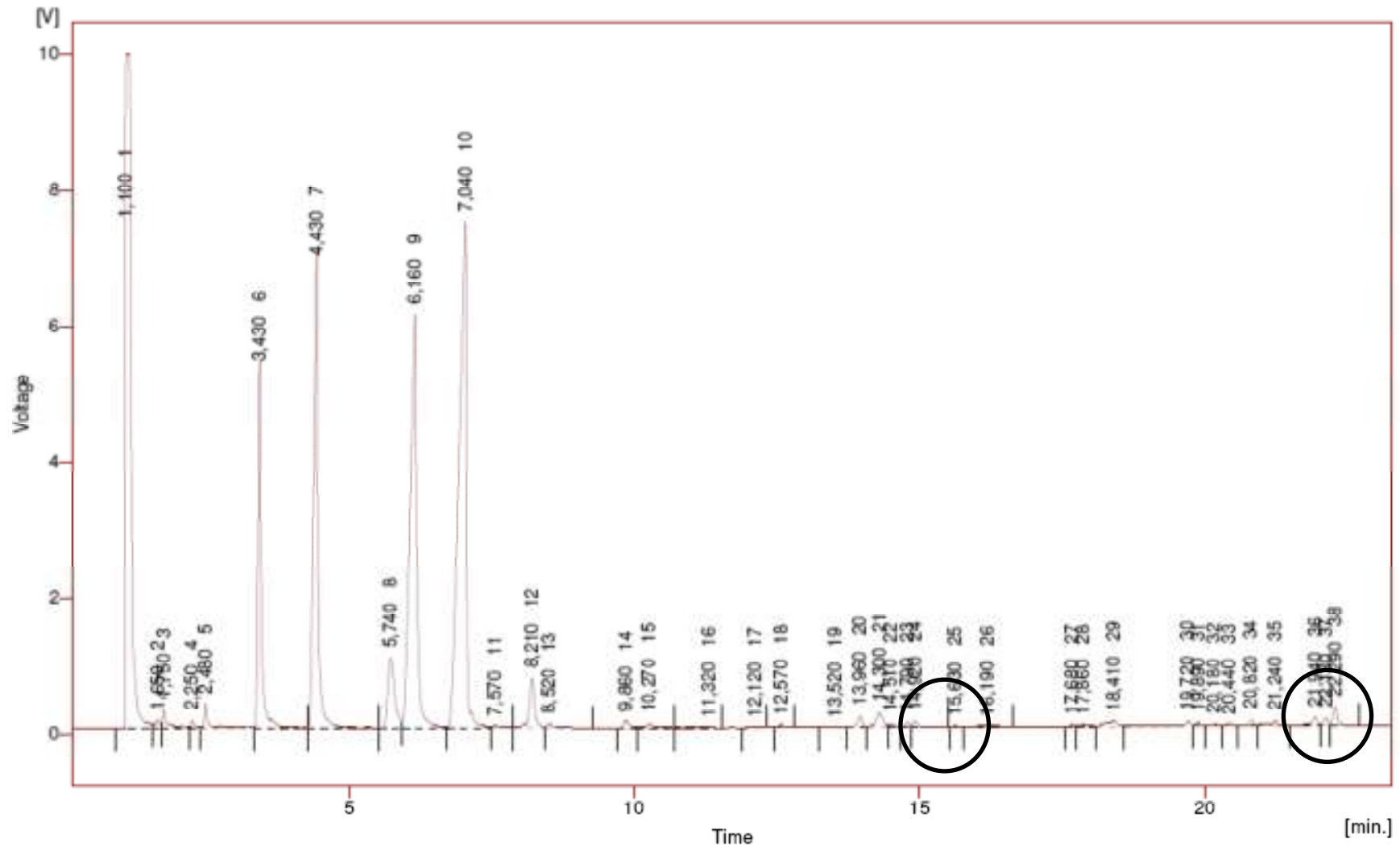
Na Figura 4.13 é possível observar as diferenças existentes no início e no final do armazenamento. Os cromatogramas apresentados correspondem ao ponto inicial e ao final do armazenamento. No entanto, apenas são apresentados dois casos do final do armazenamento. Correspondem ambos a um armazenamento de 40°C e com exposição a ar e a ar e água, pois é nestes casos que se verifica maior alteração nas propriedades do biodiesel.



a)



b)



c)

Figura 4.13: Cromatogramas obtidos na determinação do teor de ésteres: a) inicial; b) final a 40°C e em contacto com ar; final a 40°C e em contacto com ar e água

Comparando os três cromatogramas da Figura 4.13 verifica-se que nos cromatogramas b) e c) depois dos 20 min existem picos que correspondem a ácidos gordos. Os mais visíveis e fáceis de identificar são os três que se encontram por volta dos 21,940; 22,130 e 22,290 min. Estes ácidos gordos são o ácido esteárico, oléico e linoléico. No cromatograma c) por volta do minuto 15,630 também é perceptível a presença de um ácido gordo (ácido palmítico), apesar de ser em menor quantidade do que os outros. Já no cromatograma a) correspondente ao ensaio inicial, não se observam picos depois dos 20 min.

Assim é possível provar o aumento da acidez, a decomposição de ésteres, as variações de peróxidos e viscosidade. Ou seja, é possível, mais uma vez confirmar a existência de oxidação, principalmente nas amostras expostas a temperaturas mais elevadas e a ar e água.

5. Conclusões e Propostas para Trabalho Futuro

A realização deste trabalho teve por objectivo a determinação da influência das condições de armazenamento nas propriedades do biodiesel. Para isso foi produzido biodiesel a partir de óleo alimentar usado e posteriormente foi armazenado sob diferentes temperaturas e condições. Foram estudadas três temperaturas diferentes: $T=6^{\circ}\text{C}$ (frigorífico), $18,6^{\circ}\text{C}<T<25,9^{\circ}\text{C}$ (ambiente) e $T=40^{\circ}\text{C}$ (banho), e as condições estudadas foram a exposição a ar e água, apenas a ar e sem exposição a nenhum dos factores.

Para avaliar a ocorrência de degradação foram realizados testes que ajudaram a perceber a influência do armazenamento nas propriedades e composição do biodiesel. Estes testes foram análise do teor de ésteres (totais e parciais - Oléico, linoléico e Linolénico), índice de acidez, índice de iodo, índice de peróxidos, teor de água, viscosidade cinemática a 40°C e absorvância (UV/VIS e FTIR).

Com a avaliação destes parâmetros ao longo do tempo foi possível concluir que das temperaturas e condições estudadas as que provocam maior degradação no biodiesel são as de 40°C e exposição a ar e água. Para estas condições verificou-se aumento do índice de acidez, viscosidade, diminuição do teor de ésteres totais, o índice de peróxidos apresentou inicialmente um comportamento crescente, atingindo um valor máximo, seguido de um declínio. O aumento inicial corresponde à formação de hidroperóxidos, o declínio corresponde provavelmente à degradação dos mesmos para formação de compostos como aldeídos. Estes por sua vez vão oxidar dando origem a ácidos, explicando assim o aumento do índice de acidez. O índice de acidez pode também aumentar devido à hidrólise de ésteres causada pela presença de água, dando origem a álcoois e ácidos. Relativamente ao índice de iodo, este deveria diminuir com o decorrer do tempo, pois com a degradação as ligações duplas seriam quebradas, diminuindo assim as insaturações no biodiesel. No entanto, este parâmetro não permitiu observar este facto claramente. Com os resultados obtidos poderá dizer-se que não deve ter ocorrido quebra de ligações duplas, existindo possivelmente apenas rearranjo das ligações duplas presentes nas amostras.

Através da absorvância (UV/VIS) e da análise visual do biodiesel, verificam-se mudanças de cor e turvação ao longo do tempo de armazenamento.

Para comprovar os resultados obtidos, foi realizada uma análise por espectrofotometria FTIR. Através desta análise foi possível verificar que existem alterações na zona dos hidroperóxidos, grupos OH e ésteres. Estas alterações pressupõem que ocorreu oxidação do biodiesel e são mais visíveis para o caso do armazenamento a 40°C e exposição a ar e água.

Analisando os cromatogramas obtidos na determinação do teor de ésteres observa-se que a partir de 81 dias de armazenamento, são detectados ácidos gordos, o que vem confirmar o que foi concluído anteriormente.

Os resultados obtidos para amostras colocadas a baixa temperatura e sem contacto com ar e água mostram poucas variações em todos parâmetros, o que permite concluir que das condições estudadas esta será a melhor condição de armazenamento. Como já era esperado, verifica-se também que o aumento da temperatura, bem como a presença de ar e água nas amostras provoca um aumento na velocidade de degradação do biodiesel. O ar faz com que o biodiesel oxide mais rapidamente e a água pode causar hidrólise, que se traduz num aumento de acidez, bem como pode ajudar no crescimento microbiano e na formação de emulsões.

Os resultados obtidos neste estudo, são idênticos aos obtidos em estudos realizados anteriormente. Por exemplo, no estudo realizado por Leung et al (2006) os investigadores concluíram que quanto maior a temperatura de armazenamento e a presença de ar e água maior a degradação do biodiesel. O índice de acidez apresentou tendência crescente e por sua vez o teor de ésteres apresentou tendência decrescente. No estudo realizado por Moser (2011), este concluiu que a temperatura de armazenamento influencia os resultados do índice de acidez.

O facto de existirem limitações na realização do trabalho pode também ter influenciado os resultados. As amostras foram armazenadas em frascos para serem retirados das condições periodicamente e analisados, não voltando ao local de armazenamento. No entanto como as análises periódicas não eram realizadas no mesmo dia, por ser temporalmente impossível, a probabilidade de entrar ar em frascos fechados era grande, pois sempre que se retirava uma amostra para análise era necessário abrir e fechar os frascos. No caso dos frascos com biodiesel em contacto com ar ou em contacto com ar e água, era necessário que estes fossem agitados frequentemente, no entanto, nada garante que agitação de todos fosse a mesma de todas as vezes que ocorreu. Outra limitação foi por exemplo a temperatura ambiente. Nos fins de semana ou feriados não foi possível saber as temperaturas que se faziam sentir no local de armazenamento, o que pode também influenciar a temperatura considerada como ambiente, pois o tempo do estudo ocorreu numa altura do ano em que existem muitas variações de temperatura.

Por vezes não foi possível realizar todas as determinações nas datas previstas, por falta dos reagentes necessários. No entanto, para que fosse possível realizá-las mais tarde, os frascos com biodiesel foram colocados fechados a uma temperatura de -18°C para tentar manter o seu estado de degradação até à realização das análises.

Para as condições estudadas chega-se à conclusão que é necessário minimizar ou evitar o contacto do biodiesel com ar e água, bem como evitar colocar o biodiesel armazenado a altas temperaturas. Para se manterem as propriedades e a composição do biodiesel o mais próximo possível dos valores iniciais, este deverá ser armazenado a baixas temperaturas e sem entrar em contacto com ar e água, ou seja, o armazenamento deve ser feito em ambiente fresco e inerte e os depósitos devem estar completamente secos, de forma a evitar as condições que provocam oxidação.

Para um trabalho futuro será necessário analisar a influência de outras condições como exposição a metais e à luz. Devem também ser realizados outros testes como por exemplo o período de indução e determinação da absorvância a 232 nm. Pode ainda ser considerado estudar as mesmas condições e temperaturas estudadas neste trabalho, mas com adição de antioxidantes, para comparação de resultados.

Poderá também ser feito um armazenamento por um período de tempo mais prolongado (por exemplo durante um ano), mas apenas para as melhores condições estudadas (baixa temperatura e frascos fechados), de forma a ser possível verificar se com um período mais longo de armazenamento se começaria a detectar oxidação do biodiesel.

Bibliografia

- Alptekin, Ertan, e Mustafa Canakci. "Determination of the density and the viscosities of biodiesel - diesel fuel blends." (Renewable Energy) 33 (2008).
- Bondioli, Paolo, Ada Gasparoli, Armando Lanzani, Enzo Fedeli, Sergio Veronese, e Maura Sala. "Storage Stability of Biodiesel." (JAOCS) 72 (1995).
- Bora, Dilip Kumar, L.M. Das, e M.K.G Babu. "Storage stability of mahua oil methyl ester." (Journal of Scientific & Industrial Research) 68 (2009).
- Bouaid, Abderrahim, Mercedes Martinez, e José Aracil. "Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils." (Fuel first) 86 (2007).
- Boulifi, N. El, A. Bouaid, M. Martinez, e J. Aracil. "Process optimization for biodiesel production from corn oil and its oxidative stability." (International Journal of Chemical Engineering) 2010.
- Correia, Bárbara Meirelle Oliveira, Danielle Barbosa Matos, Ediraldo Barros Campos, e Gabriel Francisco Silva. "Armazenamento de biodiesel puro e em misturas com diesel." Brasil, 2009.
- Das, L.M., Dilip Kumar Bora, Subhalaxmi Pradhan, Malaya K. Naik, e S.N. Naik. "Long-term storage stability of biodiesel produced from Karanja oil." (Fuel) 88 (2009).
- Dunn, Robert O. "Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel)." (JAOCS) 79 (2002).
- Enweremadu, C.C., e M.M. Mbarawa. "Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil - A review." (Renewable and Sustainable Energy Reviews) 13 (2009).
- Ferrari, Roseli Aparecida, e Waleska Lemes Souza. "Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes." (Química Nova) 32 (2009).
- Jain, Siddharth, e M.P. Sharma. "Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel." (Renewable and Sustainable Energy Reviews) 14 (2010).
- Jain, Siddharth, e M.P. Sharma. "Stability of biodiesel and its blends: A review." (Renewable and Sustainable Energy Reviews) 14 (2010).
- Karavalakis, Georgios, Despina Hilari, Lida Givalou, Dimitrios Karonis, e Stamos Stournas. "Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants." (Energy) 36 (2011).
- Knothe, Gerhard. "Analyzing biodiesel: Standards and other methods." (JAOCS) 83 (2006).
- Knothe, Gerhard. "Structure Indices in FA Chemistry. How Relevant Is the Iodine Value?" (JAOCS) 79 (2002).
- Knothe, Gerhard, Jon Van Gerpen, e Jurgen Krahl. *The Biodiesel Handbook*. Champaign, Illinois: AOCS Press, 2005.

- Lacoste, Dr. Florence, et al. *Stability of biodiesel (BIOSTAB): Used as a Fuel for Diesel Engines and Heating Systems - Summary Report*. Wieselburg, Austria: BLT Wieselburg, 2003.
- Leung, D.Y.C., B.C.P. Koo, e Y. Guo. "Degradation of biodiesel under different storage conditions." (Bioresource Technology) 97 (2006).
- Leung, Dennis Y.C., Xuan Wu, e M.K.H. Leung. "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification." (Applied Energy) 87 (2010).
- McCormick, Robert L., e Steven R. Westbrook. "Storage stability of biodiesel and biodiesel blends." (Energy Fuels) 24 (2010).
- Mittelbach, M., e S. Gangl. "Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil." (JAOCS) 78 (2001).
- Moser, Bryan R. "Biodiesel production, properties and feedstocks." (Springer) 45 (2009).
- Moser, Bryan R. "Influence of extended storage on fuel properties of methyl esters prepared from canola, palm, soybean and sunflower oils." (Renewable Energy) 36 (2011).
- National Renewable Energy Laboratory. *Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products - Task 1 results*. San Antonio, Texas: Southwest Research Institute, 2005.
- Santos, Viviani Marques Leite, Juliana Angeiras B. Silva, Luiz Stragevitch, e Ricardo L. Longo. "Thermochemistry of biodiesel oxidation reactions: A DFT study." (Fuel) 90 (2011).
- Tian, Kang, e Purnendu K. Dasgupta. "Determination of Oxidative Stability of Oils and Fats." (American Chemical Society Published- Analytical Chemistry) 71 (1999).
- Van Gerpen, J., B. Shanks, R. Pruszko, D. Clements, e G. Knothe. *Biodiesel Production Technology*. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2004.
- Van Gerpen, Jon H., et al. "Determining the Influence of Contaminants on Biodiesel Properties." Iowa, 1996.
- Xin, Jiayu, e Shiro Saka. "Test methods for the determination of biodiesel stability." Kyoto, Japão: Future Science Group, 2010.
- Xin, Jiayu, Hiroaki Imahara, e Shiro Saka. "Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant." (Fuel) 88 (2009).

Normas consultadas

- EN 14214: Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods
- EN ISO 3104: Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of Kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity

EN ISO 12937: Produtos petrolíferos - Determinação de água - Método de titulação Karl Fischer por coulometria

EN 14111: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of iodine value

EN 14104: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of acid value

EN 14103: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents

AOCS Official Method Cd 8-53: Peroxide Value – Acetic Acid – Chloroform Method

ANEXOS

A. Exemplos de Cálculo

Neste anexo vão ser apresentados os cálculos que foram necessários na realização deste estudo.

A.1. Produção de biodiesel

Para a produção de biodiesel é necessário pesar uma porção de óleo. Considera-se uma massa de óleo de 300 g com uma massa molar igual a 923,17 g/mol¹. Calcula-se então o número de moles de óleo.

$$n_{\text{óleo}} = \frac{m_{\text{óleo}}}{M_{\text{óleo}}} \Leftrightarrow n_{\text{óleo}} = \frac{300}{923,17} = 0,325 \text{ mol} \text{ (Equação A.1)}$$

É também necessário calcular o volume de metanol, para isso calcula-se primeiramente o número de moles do metanol necessárias. Estequiometricamente o número de moles do metanol seria três vezes maior que o número de moles de óleo, no entanto, é utilizado metanol com excesso de 100%, logo são necessárias seis moles de óleo, para uma de metanol.

$$n_{\text{metanol}} = 6 \times n_{\text{óleo}} = 6 \times 0,325 = 1,95 \text{ mol} \text{ (Equação A.2)}$$

Com o número de moles e a massa molar do metanol (32,04 g/mol) é possível obter a massa de metanol necessária.

$$n_{\text{metanol}} = \frac{m_{\text{metanol}}}{M_{\text{metanol}}} \Leftrightarrow 1,95 = \frac{m_{\text{metanol}}}{32,04} \Leftrightarrow m_{\text{metanol}} = 62,47 \text{ g} \text{ (Equação A.3)}$$

Com a massa de metanol e a sua massa volúmica calcula-se o volume necessário de metanol a juntar a 3 g de hidróxido de sódio e a 300 g de óleo para a transesterificação.

$$\rho_{\text{metanol}} = \frac{m_{\text{metanol}}}{V_{\text{metanol}}} \Leftrightarrow 0,79 = \frac{62,47}{V_{\text{metanol}}} \Leftrightarrow V_{\text{metanol}} = 79,1 \text{ mL} \text{ (Equação A.4)}$$

¹ Dado retirado do trabalho "Utilização de co-solventes na produção de Biodiesel a partir de óleo residual e etanol por catálise enzimática" realizado por Joana Teixeira.

A.2. Estudo das propriedades do biodiesel ao longo do tempo

Neste ponto são apresentados os cálculos necessários no estudo das propriedades do biodiesel. Para efeito de exemplo de cálculo é apresentado sempre o cálculo para o valor inicial.

▪ **Índice de Acidez**

O índice de acidez é calculado pela equação 3.1:

$$IA = \frac{56,1 \times V_{KOH} \times C_{KOH}}{m_{amostra}}$$

A solução de hidróxido de potássio utilizada na titulação, no ensaio inicial, tinha uma concentração de 0,0997 mol/L.

Na Tabela A.1 são apresentados os resultados obtidos na determinação do índice de acidez do ensaio inicial.

Tabela A.1: Valores de massa de amostra, volume de solução e índice de acidez obtido no ensaio inicial

	t	Réplica	$m_{amostra}$ (g)	V_{KOH} (mL)	IA ($mg_{KOH}/g_{amostra}$)	$IA_{médio}$ ($mg_{KOH}/g_{amostra}$)
Início	0	A	20,1602	0,200	0,0555	0,0554
		B	20,2099	0,200	0,0553	
		C	20,1901	0,200	0,0554	

Assim vem:

$$IA = \frac{56,1 \times 0,200 \times 0,0997}{20,1602} = 0,055 \text{ } mg_{KOH}/g_{amostra}$$

▪ **Teor de Ésteres Totais**

Para o cálculo do teor de ésteres foi utilizada a Equação 3.2:

$$\% \text{ Ésteres} = \frac{\sum A - A_{padrão}}{A_{padrão}} \times \frac{V_{padrão} \times C_{padrão}}{m_{amostra}} \times 100$$

Para o ponto inicial foram utilizados:

$$V_{padrão} = 2 \text{ mL}$$

$$C_{padr\tilde{a}o} = 10,002 \text{ mg/mL}$$

$$m_{amostra} = 107,4 \text{ mg}$$

Na Tabela A.2 constam os valores obtidos na 1ª injeção feita para o ensaio inicial.

Tabela A.2: Valores de tempos de retenção e áreas dos picos obtidos para a 1ª injeção do ensaio inicial

	Injecção 1		
	Tempo Retenção	Área	% Parcial
C16:0	3,350	776,907	
C17:0	4,260	1291,019	
C18:0	5,540	251,790	
C18:1	5,870	1663,396	24,89%
C18:2	6,690	3537,226	52,92%
C18:3	8,010	345,896	5,18%
	8,340	33,858	
C20:0	9,600	23,263	
C22:0	14,020	27,399	
	16,080	9,566	
	19,790	14,405	
somatório		7974,725	
% ésteres		96,4%	

$$\begin{aligned} \sum A &= 776,907 + 1291,019 + 251,790 + 1663,396 + 3537,226 + 345,896 + 33,858 + 23,263 + 27,399 \\ &+ 9,566 + 14,405 = 7974,725 \end{aligned}$$

$$\% \text{ Ésteres} = \frac{7974,725 - 1291,019}{1291,019} \times \frac{2 \times 10,002}{107,4} \times 100 = 96,4 \%$$

▪ **Teor de Ésteres Oléico, Linoléico e Linolénico**

Para além do cálculo dos ésteres totais foi também calculado o teor de ésteres Oléico (C18:1), Linoléico (C18:2) e Linolénico (C18:3).

Para calcular o teor de ésteres parciais, utiliza-se a equação A.5:

$$\% \text{ Ésteres parciais} = \frac{\text{Área do pico}}{\sum A_{\text{picos}}} \times 100 \quad (\text{Equação A.5})$$

Assim para o C18:1 fica:

$$\% \text{ C18:1} = \frac{1663,396}{7974,725} \times 100 = 24,89\%$$

▪ Índice de Iodo

O índice de iodo é calculado pela Equação 3.3: $II = \frac{12,69 \times c_{\text{tiossulfato}} \times (V_1 - V_2)}{m_{\text{amostra}}}$

A concentração da solução do tiossulfato utilizada na determinação do índice de iodo inicial foi de 0,0996 mol/L.

A Tabela A.3 apresenta os valores obtidos na determinação do índice de iodo para o ensaio inicial.

Tabela A.3: Valores da massa da amostra, volume da solução e índice de iodo obtido para o ensaio inicial

	t		Réplica	m_{amostra} (g)	$V_{\text{tiossulfato}}$ (mL)	II ($g_{\text{iodo}}/100g_{\text{amostra}}$)	II _{médio} ($g_{\text{iodo}}/100g_{\text{amostra}}$)
Início	0	Amostra	A	0,1418	31,984	133,238	131,248
			B	0,1475	31,926	128,586	
			C	0,1436	31,944	131,920	
		Branco			46,932		

Logo, obtém-se:

$$II = \frac{12,69 \times 0,0996 \times (46,932 - 31,984)}{0,1418} = 133,238 \text{ } g_{\text{iodo}}/100 \text{ } g_{\text{amostra}}$$

▪ Índice de Peróxidos

Para o cálculo do índice de peróxidos foi usada a Equação 3.4: $IP = \frac{(S-B) \times c_{\text{tiossulfato}} \times 1000}{m_{\text{amostra}}}$

A concentração da solução de tiossulfato de sódio utilizada no ensaio inicial era de 0,00996 mol/L.

Na Tabela A.4 é possível observar os valores obtidos na determinação do índice de peróxidos.

Tabela A.4: Valores da massa da amostra, volume de solução e índice de peróxidos obtido para o ensaio inicial

	t		Réplica	m_{amostra} (g)	$V_{\text{tiossulfato}}$ (mL)	IP ($\text{meq/kg}_{\text{amostra}}$)	IP _{médio} ($\text{meq/kg}_{\text{amostra}}$)
Início	0	Amostra	A	5,1846	0,636	1,1911	1,161

	B	5,7921	0,674	1,1315
Branco			0,016	

Assim fica:

$$IP = \frac{(0,636 - 0,016) \times 0,00996 \times 1000}{5,1846} = 1,1911 \text{ meq/kg}_{\text{amostra}}$$

▪ **Viscosidade cinemática a 40°C**

A viscosidade cinemática a 40°C é calculada pela equação 3.5: $\nu = K(t - \vartheta)$ (Equação 3.5

Na Tabela A.5 constam os valores obtidos no ensaio inicial.

Tabela A.5: Valores de tempo e viscosidade obtidos para o ensaio inicial

	t	Amostra	tempo(min)	tempo (s)	correção	Visc (mm ² /s)	visc média (mm ² /s)
Início	0	A	4:35	275	0,0325	4,548	4,548
		B	4:35	275	0,0325	4,548	
		C	4:35	275	0,0325	4,548	

Os valores de ϑ , correspondentes à correção são apresentados na Tabela A.6.

Tabela A.6: Valores de correção de Hagenbach

t (seg)	tubo capilar 100
0	1,09
60	0,76
70	0,56
80	0,43
90	0,34
100	0,27
110	0,23
120	0,19
130	0,16
140	0,14
150	0,12
160	0,11
170	0,09
180	0,08
190	0,08
200	0,07

220	0,06
240	0,05
260	0,04
280	0,03
300	-
350	-

Como no caso do 1º ensaio, amostra A, o tempo de ensaio é de 275 segundos é necessário fazer uma correlação linear entre os tempos 260 e 280 segundos. Daqui obtém-se um valor de ϑ igual a 0,0325. Para o viscosímetro utilizado a constante K apresenta um valor de 0,01654.

Assim, vem:

$$\nu = 0,01654 \times (275 - 0,0325) = 4,548 \text{ mm}^2/\text{s}$$

B. Resultados experimentais obtidos

Neste anexo serão apresentados os valores obtidos ao longo do tempo de armazenamento do biodiesel, mediante as diferentes temperaturas e condições a que foram expostas as amostras.

▪ **Teor de água**

Os valores do teor de água foram obtidos pelo equipamento e encontram-se na Tabela B.1.

Tabela B.1: Valores obtidos para o teor de água

	Tempo (dias)	Temperatura (°C)	Condições	Réplica	m _{amostra} (g)	Teor H2O (ppm)	Teor H2O (ppm) médio
Início	0			1	0,2093	144,70	134,8
				2	0,0256	139,00	
				3	0,3491	120,80	
3ª medição	39	Frigorifico	Fechado	1	0,6163	170,30	142,5
				2	0,1081	114,70	
			Ab. H2O	1	0,0251	1748,00	1903,7
				2	0,0252	2551,00	
				3	0,0456	1412,00	
		Banho	Aberto	1	0,2516	217,80	215,3
				2	0,0799	212,70	
			Fechado	1	0,5163	72,60	78,9
				2	0,5786	85,20	
			Ab. H2O	1	0,3108	253,80	272,4
				2	0,2295	291,00	
		Ambiente	Aberto	1	0,2523	104,20	104,8
				2	0,2836	116,00	
				3	0,2376	94,20	
			Fechado	1	0,2188	161,30	133,1
				2	0,2665	101,30	
				3	0,2499	136,80	
			Ab. H2O	1	0,183	285,20	288,9
				2	0,2269	292,60	
5ª medição	67	Frigorifico	Fechado	1	0,0806	841,10	834,4
				2	0,1498	827,70	
				3	0,1145	840,10	
			Ab. H2O	1	0,1405	2156,00	2189,0
				2	0,1125	2222,00	
		Banho	Aberto	1	0,1106	1817,00	1739,7

8ª medição	111			2	0,1561	1710,00	
				3	0,1418	1692,00	
			Fechado	1	0,1256	1146,00	1139,7
				2	0,1172	1151,00	
				3	0,1158	1122,00	
			Ab. H2O	1	0,1449	3692,00	3825,7
				2	0,1322	3940,00	
				3	0,1594	3845,00	
		Ambiente	Aberto	1	0,0968	912,10	899,7
				2	0,0772	905,40	
				3	0,1259	881,60	
			Fechado	1	0,1267	915,50	910,0
				2	0,1244	908,30	
				3	0,1324	906,30	
			Ab. H2O	1	0,0365	2139,00	1966,0
				2	0,1377	1793,00	
				3	0,1287	1919,00	
		Frigorifico	Fechado	1	0,1377	835,10	833,3
				2	0,1158	831,50	
			Ab. H2O	1	0,127	1574,00	1534,5
				2	0,119	1495,00	
			Banho	1	0,1213	2415,00	2428,5
				2	0,1228	2442,00	
				1	0,1244	803,80	804,0
				2	0,1057	804,10	
			Ab. H2O	1	0,1282	4446,00	4439,0
				2	0,0995	4432,00	
		Ambiente	Aberto	1	0,1245	835,30	841,1
				2	0,111	846,80	
			Fechado	1	0,1162	869,10	876,6
				2	0,1131	884,10	
			Ab. H2O	1	0,1274	1891,00	1847,0
				2	0,1109	1803,00	

▪ **Índice de Acidez**

Os valores obtidos para o índice de acidez durante o armazenamento encontram-se na Tabela B.2.

Na determinação do índice de acidez foram utilizadas duas soluções de hidróxido de potássio. Uma solução com uma concentração igual a 0,0997 mol/L, foi utilizada no ensaio inicial e na primeira e segunda medições. Nas medições seguintes a solução utilizada foi de 0,0941 mol/L.

Tabela B.2: Valores obtidos para o índice de acidez

	Tempo (dias)	Temperatura (°C)	Condições	Réplica	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (mL)	IA (mg _{KOH} /g)	IA _{médio} (mg _{KOH} /g)
Início	0			A	20,1602	0,200	0,0555	0,0554
				B	20,2099	0,200	0,0553	
				C	20,1901	0,200	0,0554	
1ª Medição	12	6	Fechado	A	20,8305	0,200	0,0537	0,0684
				B	20,1846	0,300	0,0831	
			Ab. H2O	A	20,0872	0,100	0,0278	0,0341
				B	20,7701	0,150	0,0404	
		40	Aberto	A	20,5412	0,300	0,0816	0,0757
				B	20,0633	0,250	0,0697	
			Fechado	A	20,2445	0,600	0,1657	0,1657
				B	20,8305	0,450	0,1208	
			Ab. H2O	A	20,8305	0,450	0,1208	0,1296
				B	20,1846	0,500	0,1385	
		22,6	Aberto	A	20,6215	0,200	0,0542	0,0537
				B	21,0587	0,200	0,0531	
			Fechado	A	20,4985	0,200	0,0545	0,0533
				B	21,4973	0,200	0,0520	
			Ab. H2O	A	20,6443	0,350	0,0948	0,0875
				B	20,8946	0,300	0,0803	
2ª Medição	26	6	Fechado	A	20,2316	0,200	0,0553	0,0695
				B	20,0337	0,300	0,0837	
			Ab. H2O	A	20,0921	0,230	0,0640	0,0732
				B	20,3519	0,300	0,0824	
		40	Aberto	A	20,0783	0,400	0,1114	0,0834
				B	20,2060	0,200	0,0553	
			Fechado	A	20,0626	0,200	0,0557	0,0558
				B	20,0117	0,200	0,0559	
			Ab. H2O	A	20,1307	0,300	0,0833	0,0817
				B	20,9544	0,300	0,0800	
		22,6	Aberto	A	20,3782	0,400	0,1097	0,1107
				B	20,0106	0,400	0,1117	

3ª Medição	41	6	Fechado	A	20,4432	0,150	0,0410	0,0620
				B	20,2183	0,300	0,0830	
			Ab. H2O	A	20,1422	0,400	0,1110	0,0832
				B	20,2168	0,200	0,0553	
		40	Fechado	A	20,4937	0,500	0,1288	0,0841
				B	20,0743	0,150	0,0394	
			Ab. H2O	A	20,0885	0,450	0,1182	0,0853
				B	20,1515	0,200	0,0524	
			Aberto	A	20,2948	0,700	0,1821	0,1699
				B	20,0752	0,600	0,1578	
			Fechado	A	20,4417	0,200	0,0516	0,0515
				B	20,5548	0,200	0,0514	
			Ab. H2O	A	20,4656	0,500	0,1290	0,1167
				B	20,2287	0,400	0,1044	
4ª Medição	55	6	Fechado	A	20,0189	0,300	0,0791	0,0638
				B	21,8056	0,200	0,0484	
			Ab. H2O	A	20,6969	0,350	0,0893	0,0767
				B	20,5544	0,250	0,0642	
		40	Aberto	A	21,0778	1,150	0,2880	0,2949
				B	20,1215	1,150	0,3017	
			Fechado	A	20,0222	0,400	0,1055	0,0776
				B	21,1828	0,200	0,0498	
			Ab. H2O	A	20,2934	0,950	0,2471	0,2618
				B	20,9958	1,100	0,2766	
		22,6	Aberto	A	21,2020	0,250	0,0622	0,0889
				B	20,5398	0,450	0,1157	
			Fechado	A	21,5303	0,500	0,1226	0,0942
				B	20,0345	0,250	0,0659	
			Ab. H2O	A	20,2563	0,500	0,1303	0,1349
				B	20,8048	0,550	0,1395	
5ª Medição	68	6	Fechado	A	20,0591	0,200	0,0526	0,0592
				B	20,0568	0,250	0,0658	

6ª Medição	82		Ab. H2O	A	20,3412	0,200	0,0519	0,0589
				B	20,0421	0,250	0,0658	
		40	Aberto	A	20,3486	3,100	0,8042	0,7215
				B	21,0709	2,550	0,6388	
			Fechado	A	20,4925	0,300	0,0773	0,0780
				B	20,1270	0,300	0,0787	
			Ab. H2O	A	20,0738	3,850	1,0124	0,8082
				B	20,1013	2,300	0,6040	
		22,6	Aberto	A	20,8582	0,400	0,1012	0,0957
				B	20,4797	0,350	0,0902	
			Fechado	A	20,2942	0,200	0,0520	0,0582
				B	20,4953	0,250	0,0644	
			Ab. H2O	A	21,6816	0,550	0,1339	0,1190
				B	20,2873	0,400	0,1041	
6ª Medição	82	6	Fechado	A	20,0232	0,250	0,0659	0,0590
				B	20,2935	0,200	0,0520	
			Ab. H2O	A	20,5859	0,250	0,0641	0,0654
				B	19,8133	0,250	0,0666	
		40	Aberto	A	19,8370	5,850	1,5567	1,4542
				B	19,9168	5,100	1,3517	
			Fechado	A	20,8269	0,350	0,0887	0,0840
				B	19,9940	0,300	0,0792	
			Ab. H2O	A	19,5690	4,350	1,1734	0,9441
				B	21,4158	2,900	0,7148	
		22,6	Aberto	A	19,1573	0,350	0,0964	0,1015
				B	19,8000	0,400	0,1066	
			Fechado	A	20,1640	0,250	0,0654	0,0772
				B	20,7514	0,350	0,0890	
			Ab. H2O	A	19,9934	0,350	0,0924	0,1356
				B	19,2013	0,650	0,1787	
7ª Medição	98	6	Fechado	A	20,7632	0,200	0,0508	0,0531
				B	19,1034	0,200	0,0553	
			Ab. H2O	A	19,3162	0,250	0,0683	0,0739
				B	19,9268	0,300	0,0795	
		40	Aberto	A	19,4554	8,200	2,2249	2,2193
				B	19,3147	8,100	2,2137	
			Fechado	A	19,9515	0,400	0,1058	0,0991
				B	19,9818	0,350	0,0925	

8ª Medição	110	22,6	Ab. H2O	A	20,1992	10,750	2,8093	2,8325
				B	19,3174	10,450	2,8556	
			Aberto	A	19,4181	0,350	0,0951	0,0992
				B	20,4620	0,400	0,1032	
			Fechado	A	20,4218	0,350	0,0905	0,0855
				B	19,6840	0,300	0,0805	
			Ab. H2O	A	20,0335	0,600	0,1581	0,1568
				B	20,3680	0,600	0,1555	
		6	Fechado	A	20,7378	0,200	0,0509	0,0633
				B	20,9015	0,300	0,0758	
			Ab. H2O	A	19,5010	0,400	0,1083	0,0955
				B	19,1616	0,300	0,0826	
			Aberto	A	19,2681	7,800	2,1369	2,7797
				B	20,5132	13,300	3,4225	
				A	19,4169	0,400	0,1087	0,1082
				B	19,5984	0,400	0,1077	
			Ab. H2O	A	19,2611	5,200	1,4251	3,2364
				B	19,6603	18,800	5,0477	
		22,6	Aberto	A	19,8871	0,800	0,2123	0,1740
				B	19,4619	0,500	0,1356	
			Fechado	A	19,8750	0,300	0,0797	0,0922
				B	20,1743	0,400	0,1047	
			Ab. H2O	A	19,6587	0,800	0,2148	0,2137
				B	19,8596	0,800	0,2126	

▪ Teor de Ésteres Totais

A Tabela B.3 apresenta o volume e concentração utilizados, a massa da amostra analisada e a percentagem de ésteres obtida para cada amostra

Tabela B.3: Tabela resumo dos resultados obtidos para o teor de ésteres totais

Ensaio	Injecção	Temperatura (°C)	Condições	V _{padrão}	C _{padrão}	m _{amostra}	% ésteres	% ésteres (média)
Inicial	1			2	10,002	107,4	96,4%	96,0%
	2						95,5%	
	3						93,0%	
1	1	6	Fechado	2	10,430	124,3	93,8%	93,8%
	2						93,4%	

2	3	Ab. H2O	2	10,002	120,4	94,1%	94,7%
	1					94,7%	
	2					89,1%	
	3					94,6%	
	1	Aberto	2	10,318	100,4	98,0%	97,8%
	2					97,0%	
	3					97,7%	
	1	Fechado	2	10,002	108,7	98,2%	96,4%
	2					96,0%	
	3					96,8%	
	1	Ab. H2O	2	10,002	121,0	87,2%	88,5%
	2					95,4%	
	3					89,8%	
	1	Aberto	2	10,318	127,2	91,8%	92,1%
	2					92,1%	
	3					92,4%	
	1	Fechado	2	10,430	119,3	94,7%	94,6%
	2					94,5%	
	3					94,8%	
	1	Ab. H2O	2	10,002	122,4	95,6%	89,3%
	2					87,9%	
	3					90,7%	
	1	Fechado	2	10,002	120,2	96,3%	96,2%
	2					93,7%	
	3					96,1%	
	1	Ab. H2O	2	10,002	100,5	96,6%	96,7%
	2					91,3%	
	3					96,8%	
	1	Aberto	2	10,318	115,6	77,3%	77,3%
	2					77,2%	
	3					77,9%	
	1	Fechado	2	10,318	121,6	96,7%	95,9%
	2					82,9%	
	3					95,1%	
	1	Ab. H2O	2	10,318	121,9	86,2%	75,6%
	2					76,0%	
	3					75,3%	
	1	Aberto	2	10,002	101,2	88,7%	88,2%
	2					87,9%	
	3					88,1%	

3	1		Fechado	2	10,002	104,7	92,6%	98,7%
	2						98,8%	
	3						98,7%	
	1		Ab. H2O	2	10,002	114,6	83,6%	83,5%
	2						83,5%	
	3						83,4%	
	1	6	Fechado	2	10,318	113,4	49,5%	95,5%
	2						95,5%	
	3						95,4%	
	1		Ab. H2O	2	10,134	101,5	96,6%	96,9%
	2						93,6%	
	3						97,2%	
	1	40	Aberto	2	10,134	106,1	89,3%	89,4%
	2						89,8%	
	3						89,1%	
	1		Fechado	2	10,134	108,1	93,6%	93,6%
	2						93,5%	
	3						93,6%	
	1		Ab. H2O	2	10,134	122,3	90,1%	89,8%
	2						89,8%	
	3						89,4%	
	1	22,6	Aberto	2	10,134	105,1	93,7%	93,6%
	2						93,6%	
	3						94,3%	
	1		Fechado	2	10,134	102,9	94,4%	93,5%
	2						93,6%	
	3						93,5%	
	1		Ab. H2O	2	10,134	127,7	93,4%	93,2%
	2						93,0%	
	3						92,1%	
4	1	6	Fechado	2	10,134	122,4	96,3%	96,3%
	2						95,4%	
	3						96,3%	
	1		Ab. H2O	2	10,134	112,6	92,0%	92,2%
	2						92,4%	
	3						83,7%	
	1	40	Aberto	2	10,134	96,0	91,8%	92,3%
	2						92,4%	
	3						92,2%	
	1		Fechado	2	10,134	125,6	94,9%	94,9%

5	2		Ab. H2O	2	10,134	100,4	95,4%	86,6%
	3						94,9%	
	1						89,3%	
	2						86,7%	
	3						86,4%	
	1	22,6	Aberto	2	10,134	111,1	97,4%	97,3%
	2						97,1%	
	3						97,5%	
	1		Fechado	2	10,134	115,2	94,2%	94,2%
	2						94,0%	
	3						94,2%	
	1		Ab. H2O	2	10,134	109,3	96,2%	96,0%
	2						96,1%	
	3						95,8%	
	4						95,7%	
	1	6	Fechado	2	10,034	107,8	97,7%	98,0%
	2						90,9%	
	3						98,3%	
	1		Ab. H2O	2	10,034	115,0	95,9%	96,0%
	2						95,9%	
	3						96,2%	
	1	40	Aberto	2	10,034	104,4	88,7%	90,8%
	2						90,6%	
	3						91,0%	
	1		Fechado	2	10,034	119,8	94,9%	94,9%
	2						94,9%	
	3						93,5%	
	1		Ab. H2O	2	10,034	121,2	77,4%	77,6%
	2						77,8%	
	3						79,1%	
	1	22,6	Aberto	2	10,034	120,2	96,4%	96,6%
	2						95,6%	
	3						96,8%	
	1		Fechado	2	10,034	107,8	98,2%	98,9%
	2						98,8%	
	3						99,0%	
	1		Ab. H2O	2	10,034	138,0	96,9%	96,9%
	2						50,8%	
	3						96,8%	
6	1	6	Fechado	2	10,152	101,8	98,6%	98,5%

7	2						98,4%	98,9%
	3						98,5%	
	1						98,1%	
	2		Ab. H2O	2	10,242	100,6	99,8%	
	3						101,1%	
	1	40	Aberto	2	10,152	105,4	84,3%	83,6%
	2						83,7%	
	3						83,5%	
	1		Fechado	2	10,152	105,0	96,6%	96,8%
	2						96,8%	
	3						97,1%	
	1		Ab. H2O	2	10,242	95,6	87,6%	87,6%
	2						87,8%	
	3						87,4%	
	1	22,6	Aberto	2	10,152	142,1	95,0%	94,8%
	2						94,9%	
	3						94,6%	
	1		Fechado	2	10,152	108,3	97,0%	96,9%
	2						96,8%	
	3						96,8%	
	1		Ab. H2O	2	10,242	112,8	95,3%	95,1%
	2						95,0%	
	3						95,2%	
	1	6	Fechado	2	10,152	95,0	99,4%	99,5%
	2						99,6%	
	1		Ab. H2O	2	10,152	102,9	97,7%	97,9%
	2						97,9%	
	3						98,0%	
	1	40	Aberto	2	10,256	104,2	82,2%	82,2%
	2						81,9%	
	3						82,3%	
	1		Fechado	2	10,256	96,5	98,1%	97,9%
	2						97,9%	
	3						97,7%	
	1		Ab. H2O	2	10,152	98,5	98,1%	98,1%
	2						98,1%	
3	98,5%							
1	22,6	Aberto	2	10,256	109,0	95,3%	95,3%	
2						95,2%		
3						95,2%		

8	1		Fechado	2	10,256	109,0	95,3%	95,3%
	2						95,2%	
	3						95,2%	
	1		Ab. H2O	2	10,152	98,7	96,0%	96,2%
	2						96,3%	
	3						96,4%	
	1	6	Fechado	2	10,242	100,9	96,8%	96,7%
	2						96,8%	
	3						96,6%	
	1		Ab. H2O	2	10,242	105,9	98,6%	99,0%
	2						99,3%	
	3							
	1	40	Aberto	2	10,242	118,3	82,5%	82,4%
	2						82,5%	
	3						82,1%	
	1		Fechado	2	10,242	106,1	95,5%	95,2%
	2						95,2%	
	3						94,9%	
	1		Ab. H2O	2	10,242	127,2	72,6%	72,8%
	2						72,7%	
	3						73,2%	
	1	22,6	Aberto	2	10,242	103,9	97,6%	97,3%
	2						97,0%	
	3						97,3%	
	1		Fechado	2	10,242	96,1	97,9%	98,0%
	2						97,9%	
	3						98,1%	
	1		Ab. H2O	2	10,242	105,7	94,6%	94,9%
	2						95,0%	
	3						95,1%	

Na Tabela B.3 as células colocadas a cinzento representam ensaios desprezados.

▪ Teor de Ésteres Oléico, Linoléico e Linolénico

Os resultados do teor de ésteres parciais encontra-se na Tabela B.4.

Tabela B.4: Tabela resumo dos resultados obtidos para o teor de ésteres parciais

Ésteres	Ensaio	Temperatura (°C)	Condições	% ésteres
C18:1	Inicial			24,85%
C18:2				52,67%

C18:3				5,25%
C18:1	1	6	Fechado	25,39%
C18:2				53,99%
C18:3				5,19%
C18:1			Ab. H2O	25,37%
C18:2				51,43%
C18:3				5,17%
C18:1		40	Aberto	26,06%
C18:2				52,32%
C18:3				4,99%
C18:1			Fechado	25,70%
C18:2				51,84%
C18:3				5,23%
C18:1			Ab. H2O	27,62%
C18:2				46,24%
C18:3				5,30%
C18:1		22,6	Aberto	25,34%
C18:2				53,96%
C18:3				5,27%
C18:1			Fechado	25,14%
C18:2				54,05%
C18:3				5,13%
C18:1			Ab. H2O	27,24%
C18:2				48,68%
C18:3				5,50%
C18:1	2	6	Fechado	25,08%
C18:2				51,63%
C18:3				5,36%
C18:1			Ab. H2O	24,49%
C18:2				52,26%
C18:3				5,16%
C18:1		40	Aberto	26,13%
C18:2				52,76%
C18:3				4,81%
C18:1			Fechado	24,65%
C18:2				52,46%
C18:3				5,06%
C18:1			Ab. H2O	26,16%
C18:2				51,98%
C18:3				4,76%

C18:1		22,6	Aberto	24,70%
C18:2				52,33%
C18:3				5,35%
C18:1			Fechado	24,95%
C18:2				52,01%
C18:3				5,29%
C18:1			Ab. H2O	25,80%
C18:2				53,41%
C18:3				5,20%
C18:1	3	6	Fechado	25,22%
C18:2				53,38%
C18:3				5,35%
C18:1			Ab. H2O	25,10%
C18:2				53,35%
C18:3				5,08%
C18:1		40	Aberto	26,46%
C18:2				53,04%
C18:3				4,69%
C18:1			Fechado	25,42%
C18:2				54,17%
C18:3				5,29%
C18:1			Ab. H2O	26,19%
C18:2				53,15%
C18:3				4,76%
C18:1		22,6	Aberto	25,41%
C18:2				54,16%
C18:3				5,13%
C18:1			Fechado	24,85%
C18:2				54,15%
C18:3				5,52%
C18:1			Ab. H2O	25,35%
C18:2				53,77%
C18:3				5,20%
C18:1	4	6	Fechado	23,05%
C18:2				50,33%
C18:3				5,51%
C18:1			Ab. H2O	24,87%
C18:2				54,20%
C18:3				5,08%
C18:1		40	Aberto	26,46%

C18:2				51,11%
C18:3				4,50%
C18:1			Fechado	24,92%
C18:2				53,90%
C18:3				5,14%
C18:1			Ab. H2O	26,78%
C18:2				51,75%
C18:3				4,31%
C18:1		22,6	Aberto	25,32%
C18:2				54,56%
C18:3				5,13%
C18:1			Fechado	24,84%
C18:2				54,34%
C18:3				5,42%
C18:1			Ab. H2O	25,12%
C18:2				53,37%
C18:3				5,08%
C18:1	5	6	Fechado	24,82%
C18:2				52,73%
C18:3				5,30%
C18:1			Ab. H2O	23,02%
C18:2				48,35%
C18:3				4,77%
C18:1		40	Aberto	26,57%
C18:2				49,18%
C18:3				4,29%
C18:1			Fechado	25,15%
C18:2				53,12%
C18:3				5,11%
C18:1			Ab. H2O	29,22%
C18:2				45,40%
C18:3				3,37%
C18:1		22,6	Aberto	24,94%
C18:2				52,24%
C18:3				5,21%
C18:1			Fechado	25,01%
C18:2				53,06%
C18:3				5,34%
C18:1			Ab. H2O	25,13%
C18:2				52,13%

C18:3				5,19%
C18:1	6	6	Fechado	23,70%
C18:2				49,82%
C18:3				4,96%
C18:1			Ab. H2O	25,37%
C18:2				51,01%
C18:3				5,00%
C18:1		40	Aberto	27,28%
C18:2				45,07%
C18:3				3,46%
C18:1			Fechado	25,03%
C18:2				51,94%
C18:3				5,13%
C18:1		22,6	Ab. H2O	27,02%
C18:2				46,43%
C18:3				3,76%
C18:1			Aberto	25,56%
C18:2				50,90%
C18:3				5,12%
C18:1		6	Fechado	25,01%
C18:2				52,60%
C18:3				5,25%
C18:1			Ab. H2O	25,19%
C18:2				51,59%
C18:3				4,97%
C18:1	7	6	Fechado	24,97%
C18:2				52,60%
C18:3				5,25%
C18:1			Ab. H2O	25,09%
C18:2				52,49%
C18:3				5,24%
C18:1		40	Aberto	28,07%
C18:2				45,07%
C18:3				3,40%
C18:1			Fechado	25,45%
C18:2				50,79%
C18:3				4,99%
C18:1			Ab. H2O	29,52%
C18:2				40,81%
C18:3				2,58%

C18:1	22,6	Aberto	25,37%
C18:2			51,61%
C18:3			5,11%
C18:1		Fechado	24,21%
C18:2			50,74%
C18:3			5,09%
C18:1		Ab. H2O	25,14%
C18:2			51,72%
C18:3			5,07%
C18:1	8	6	25,20%
C18:2			52,84%
C18:3			5,24%
C18:1		Ab. H2O	25,09%
C18:2			51,71%
C18:3			5,10%
C18:1		40	28,13%
C18:2			42,69%
C18:3			3,09%
C18:1			25,32%
C18:2			51,72%
C18:3			5,07%
C18:1		Ab. H2O	29,73%
C18:2			40,13%
C18:3			2,72%
C18:1		22,6	25,22%
C18:2			51,96%
C18:3			5,03%
C18:1			25,38%
C18:2			53,57%
C18:3			5,30%
C18:1		Ab. H2O	25,25%
C18:2			51,67%
C18:3			4,93%

▪ **Índice de Iodo**

Na Tabela B.5 encontram-se os valores obtidos na determinação do índice de iodo.

Foram utilizadas duas soluções de tiossulfato de sódio. A primeira com uma concentração igual a 0,0996 mol/L e foi utilizada no ensaio inicial e na segunda medição a solução utilizada tinha uma concentração igual a 0,178 mol/L.

Tabela B.5: Valores obtidos para o índice de iodo

	Temp o (dias)	Temperatu ra (°C)	Condiçõe s	Réplica	m _{amostra} (g)	V _{tiossulfato} (mL)	II (g _{iodo} /100 g)	II _{médio}
Início	0			A	0,1418	31,984	133,238	131,248
				B	0,1475	31,926	128,586	
				C	0,1436	31,944	131,920	
				Branco		46,932		
2ª Medição	27	6	Fechado	A	0,1506	35,340	127,769	129,366
				B	0,1731	32,628	130,963	
			Ab. H2O	A	0,1531	36,024	120,036	124,656
				B	0,1446	35,774	129,277	
		40	Aberto	A	0,1417	36,260	127,588	155,215
				B	0,1390	30,456	182,842	
			Fechado	A	0,1625	34,032	128,586	127,305
				B	0,1370	36,904	126,023	
			Ab. H2O	A	0,1367	36,678	128,390	127,961
				B	0,1441	36,024	127,533	
		22,6	Aberto	A	0,1567	34,222	131,813	131,822
				B	0,1622	33,646	131,831	
			Fechado	A	0,1555	35,546	122,068	127,646
				B	0,1658	33,088	133,223	
			Ab. H2O	A	0,1557	37,526	105,838	116,069
				B	0,1624	34,336	126,299	
				Branco		50,564		
6ª Medição	85	6	Fechado	A	0,1411	18,398	126,949	124,473
				B	0,1716	17,060	121,997	
			Ab. H2O	A	0,1526	17,968	123,747	122,238
				B	0,2320	13,928	120,730	
		40	Aberto	A	0,2367	15,346	104,801	105,589
				B	0,1545	19,052	106,377	
			Fechado	A	0,1431	19,424	108,979	115,845
				B	0,1674	17,234	122,710	
			Ab. H2O	A	0,1545	18,602	112,956	109,314
				B	0,1554	19,058	105,673	

8ª Medição		22,6	Aberto	A	0,1474	19,086	110,979	111,705
				B	0,1327	19,723	112,430	
			Fechado	A	0,1374	19,504	112,185	110,394
				B	0,1849	17,438	108,604	
			Ab. H2O	A	0,1847	17,516	107,768	107,960
				B	0,2170	15,938	108,153	
				Branco		26,328		
	118	6	Fechado	A	0,1706	17,138	149,829	144,355
				B	0,1375	20,000	138,880	
			Ab. H2O	A	0,1339	19,232	155,570	147,844
				B	0,2235	14,590	140,118	
		40	Aberto	A	0,1352	19,798	144,618	134,032
				B	0,2090	17,032	123,446	
			Fechado	A	0,1598	17,720	151,728	152,994
				B	0,1382	19,016	154,260	
			Ab. H2O	A	0,1382	20,868	123,990	124,414
				B	0,2007	17,362	124,837	
		22,6	Aberto	A	0,1446	18,362	157,649	143,779
				B	0,1865	17,728	129,909	
			Fechado	A	0,1445	18,890	149,504	151,292
				B	0,1426	18,790	153,080	
			Ab. H2O	A	0,1591	17,784	151,487	149,476
				B	0,1635	17,780	147,466	
				Branco		28,454		

▪ Índice de Peróxidos

Os valores obtidos para o índice de peróxidos encontram-se na Tabela B.6.

Para a determinação do índice de peróxidos, foram utilizadas duas soluções de tiosulfato de sódio. Para a determinação inicial e para as determinações até à 4ª medição inclusive, foi utilizada uma solução com uma concentração igual a 0,00996 mol/L. Para as determinações seguintes foi utilizada uma solução de concentração igual a 0,178 mol/L.

Tabela B.6: Valores obtidos para o índice de peróxidos

	Tempo (dias)	Temperatura (°C)	Condições	Réplica	m _{amostra} (g)	V _{tiossulfato} (mL)	IP (meq _{per} /Kg)	IP médio (meq _{per} /Kg)
Início	0			A	5,1846	0,636	1,1911	1,161
				B	5,7921	0,674	1,1315	
				Branco		0,016		
1ª Medição	12	6	Fechado	A	5,1621	9,650	17,6544	17,627
				B	5,4326	10,100	17,6004	
			Ab. H2O	A	5,4262	6,500	11,0132	12,871
				B	5,0043	7,900	14,7281	
		40	Aberto	A	5,4937	39,600	70,8877	70,034
				B	5,3413	37,600	69,1809	
			Fechado	A	5,1725	9,800	17,9078	17,908
				B	5,3343	17,700	32,1152	
			Ab. H2O	A	5,4072	17,200	30,7612	31,438
				B	5,4072	17,200	30,7612	
		22,6	Aberto	A	5,4378	16,200	28,7565	28,589
				B	5,5018	16,200	28,4220	
			Fechado	A	5,8875	11,500	18,6089	18,352
				B	5,1742	9,900	18,0944	
			Ab. H2O	A	5,1079	10,900	20,2792	21,154
				B	5,2449	12,100	22,0283	
				Branco		0,500		
2ª Medição	32	6	Fechado	A	5,0204	12,200	19,8391	19,642
				B	5,1224	12,200	19,4440	
			Ab. H2O	A	5,1157	22,600	39,7177	39,271
				B	5,0796	22,000	38,8235	
		40	Aberto	A	5,0881	82,400	156,9922	154,849
				B	5,0483	79,600	152,7057	
			Fechado	A	5,0702	20,700	36,3418	34,584
				B	5,4614	20,200	32,8267	
			Ab. H2O	A	5,0911	91,400	174,5069	180,979
				B	5,1699	99,500	187,4520	
		22,6	Aberto	A	5,0120	31,400	58,0271	51,539
				B	5,3059	26,200	45,0517	
			Fechado	A	5,0069	16,300	28,0485	27,025
				B	5,0945	15,500	26,0022	
			Ab. H2O	A	5,1519	36,600	66,5044	65,337
				B	5,2151	35,800	64,1706	

4ª Medição	56	6	Fechado	Branco		2,200		
				A	5,1164	9,050	17,3255	16,574
				B	5,1931	8,400	15,8229	
			Ab. H2O	A	5,1054	22,300	43,2119	43,370
				B	5,2284	23,000	43,5288	
		40	Aberto	A	5,2767	128,250	241,7943	224,070
				B	5,2637	109,200	206,3450	
			Fechado	A	5,2668	19,700	36,9708	34,716
				B	5,1087	16,800	32,4611	
			Ab. H2O	A	5,5247	169,000	304,4049	311,533
				B	5,2869	169,300	318,6620	
		22,6	Aberto	A	5,0579	32,200	63,1128	60,815
				B	5,1828	30,600	58,5170	
			Fechado	A	5,3568	10,400	19,0580	16,768
				B	5,1939	7,700	14,4781	
			Ab. H2O	A	5,1033	41,200	80,1164	80,301
				B	5,2036	42,200	80,4862	
				Branco		0,150		
5ª Medição	70	6	Fechado	A	5,1013	1,804	56,8059	78,432
				B	5,0309	3,004	100,0584	
			Ab. H2O	A	5,2984	3,364	107,1010	89,549
				B	5,1029	2,240	71,9967	
		40	Aberto	A	5,1809	3,630	118,6690	201,811
				B	5,6632	9,242	284,9534	
			Fechado	A	5,1398	3,786	125,0204	122,857
				B	5,2562	3,740	120,6940	
			Ab. H2O	A	5,1076	10,486	359,3038	383,974
				B	5,3490	12,456	408,6446	
		22,6	Aberto	A	5,2040	4,172	136,6810	119,852
				B	5,5496	3,388	103,0229	
			Fechado	A	5,0565	1,432	44,2140	32,274
				B	5,0948	0,758	20,3337	
			Ab. H2O	A	5,0620	3,092	102,5381	120,787
				B	5,4615	4,442	139,0365	
				Branco		0,176		
6ª Medição	83	6	Fechado	A	5,1709	1,260	34,6299	31,726
				B	5,4102	1,130	28,8211	
			Ab. H2O	A	5,2364	3,030	94,3641	75,832

7ª Medição	95	40	Aberto	B	5,0139	1,868	57,2991	344,848
				A	5,1955	11,062	370,2866	
			Fechado	B	5,3666	9,884	319,4089	33,249
				A	4,9544	1,322	38,3707	
			Ab. H2O	B	5,2019	1,076	28,1274	280,519
				A	5,5933	8,454	260,9551	
		22,6	Aberto	B	5,5402	9,594	300,0830	89,193
				A	5,3946	3,112	94,3025	
			Fechado	B	5,2670	2,742	84,0828	24,702
				A	5,1446	1,024	26,6415	
			Ab. H2O	B	5,4584	0,952	22,7620	123,280
				A	5,2364	4,016	127,8810	
				Branco		0,254		
	95	6	Fechado	A	5,1808	1,144	24,1191	26,572
				B	5,5560	1,348	29,0259	
			Ab. H2O	A	5,0272	3,204	97,7952	92,331
				B	5,0941	2,928	86,8668	
		40	Aberto	A	5,4183	7,752	240,1454	242,762
				B	5,2302	7,652	245,3788	
			Fechado	A	5,5123	1,232	25,5102	22,953
				B	5,2715	1,046	20,3950	
			Ab. H2O	A	4,8606	7,306	251,3665	252,397
				B	4,8632	7,366	253,4282	
		22,6	Aberto	A	4,9172	2,998	92,5258	82,536
				B	5,2654	2,588	72,5468	
			Fechado	A	5,4570	0,626	6,0018	6,365
				B	5,3971	0,646	6,7281	
			Ab. H2O	A	5,0109	3,852	121,1319	119,578
				B	5,0614	3,798	118,0243	
				Branco		0,442		
8ª Medição	111	6	Fechado	A	5,4798	0,886	8,9003	7,609
				B	4,8460	0,784	6,3178	
			Ab. H2O	A	4,8669	3,094	90,7756	76,134
				B	4,8573	2,290	61,4918	
		40	Aberto	A	4,9095	8,010	268,2236	478,947
				B	5,5480	22,108	689,6698	
			Fechado	A	5,7864	2,606	61,3390	52,100

				B	5,6480	1,972	42,8612	181,813
				A	4,7604	5,151	169,7215	
				B	5,0562	6,120	193,9053	
			Aberto	A	5,6171	1,770	36,6958	40,598
				B	5,6560	2,026	44,5000	
			Fechado	A	4,9388	0,886	9,8753	11,717
				B	4,6472	0,966	13,5591	
			Ab. H2O	A	4,7938	2,772	80,2036	75,581
				B	5,0672	2,632	70,9583	
				Branco		0,612		

▪ **Viscosidade cinemática a 40°C**

A Tabela B.7 apresenta os resultados obtidos na determinação da viscosidade cinemática a 40°C.

Tabela B.7: Valores obtidos para a viscosidade cinemática a 40°C

	Tempo (dias)	Temperatura (°C)	Condições	Ensaio	Tempo (min)	tempo (s)	correção	Visc (mm ² /s)	visc média (mm ² /s)
Início	0			1	04:35	275	0,0325	4,548	4,548
				2	04:35	275	0,0325	4,548	
				3	04:35	275	0,0325	4,548	
1ª medição	11	6	Fechado	1	03:58	238	0,0510	3,936	3,925
				2	03:57	237	0,0515	3,919	
				3	03:37	237	0,0515	3,919	
			Ab. H2O	1	04:15	255	0,0425	4,217	4,217
				2	05:15	255	0,0425	4,217	
				3	06:15	255	0,0425	4,217	
		40	Aberto	1	04:14	254	0,0430	4,200	4,223
				2	04:16	256	0,0420	4,234	
				3	04:16	256	0,0420	4,234	
			Fechado	1	04:06	246	0,0470	4,068	4,068
				2	04:06	246	0,0470	4,068	
				3	04:06	246	0,0470	4,068	
			Ab. H2O	1	04:20	260	0,0400	4,300	4,278
				2	04:18	258	0,0410	4,267	
				3	04:18	258	0,0410	4,267	

		22,6	Aberto	1	04:12	252	0,0440	4,167	4,167
				2	04:12	252	0,0440	4,167	
				3	04:12	252	0,0440	4,167	
			Fechado	1	03:49	229	0,0555	3,787	3,787
				2	03:49	229	0,0555	3,787	
				3	03:49	229	0,0555	3,787	
			Ab. H2O	1	04:13	253	0,0435	4,184	4,173
				2	04:12	252	0,0440	4,167	
				3	04:12	252	0,0440	4,167	
2ª medição	30	6	Fechado	1	03:55	235	0,0525	3,886	3,881
				2	03:55	235	0,0525	3,886	
				3	03:54	234	0,0530	3,869	
			Ab. H2O	1	04:08	248	0,0460	4,101	4,101
				2	05:08	248	0,0460	4,101	
				3	06:08	248	0,0460	4,101	
		40	Aberto	1	04:03	243	0,0485	4,018	4,013
				2	04:02	242	0,0490	4,002	
				3	04:03	243	0,0485	4,018	
			Fechado	1	03:55	235	0,0525	3,886	3,886
				2	03:55	235	0,0525	3,886	
				3	03:55	235	0,0525	3,886	
			Ab. H2O	1	04:13	253	0,0435	4,184	4,162
				2	04:11	251	0,0445	4,151	
				3	04:11	251	0,0445	4,151	
		22,6	Aberto	1	03:56	236	0,0520	3,903	3,903
				2	03:56	236	0,0520	3,903	
				3	03:56	236	0,0520	3,903	
			Fechado	1	04:05	245	0,0475	4,052	4,074
				2	04:07	247	0,0465	4,085	
				3	04:07	247	0,0465	4,085	
			Ab. H2O	1	04:05	253	0,0435	4,184	4,173
				2	04:04	252	0,0440	4,167	
				3	04:04	252	0,0440	4,167	
3ª medição	39	6	Fechado	1	04:09	249	0,0455	4,118	4,107
				2	04:08	248	0,0460	4,101	
				3	04:08	248	0,0460	4,101	
			Ab. H2O	1	04:06	246	0,0470	4,068	4,068
				2	04:06	246	0,0470	4,068	

4ª medição	53			3	04:06	246	0,0470	4,068			
		40	Aberto	1	04:30	270	0,0350	4,465	4,465		
				2	04:30	270	0,0350	4,465			
				3	04:30	270	0,0350	4,465			
			Fechad o	1	04:08	248	0,0460	4,101	4,112		
				2	04:09	249	0,0455	4,118			
				3	04:09	249	0,0455	4,118			
			Ab. H2O	1	04:11	251	0,0445	4,151	4,151		
				2	04:11	251	0,0445	4,151			
				3	04:11	251	0,0445	4,151			
			22,6	Aberto	1	04:17	257	0,0415	4,250	4,250	
					2	04:17	257	0,0415	4,250		
					3	04:17	257	0,0415	4,250		
		Fechad o		1	04:15	255	0,0425	4,217	4,211		
				2	04:15	255	0,0425	4,217			
				3	04:14	254	0,0430	4,200			
		Ab. H2O		1	04:01	241	0,0495	3,985	3,980		
				2	04:00	240	0,0500	3,969			
				3	04:01	241	0,0495	3,985			
		6		Fechad o	1	04:51	291	0,0000	4,813	4,813	
					2	04:51	291	0,0000	4,813		
					3	04:51	291	0,0000	4,813		
			Ab. H2O		1	04:52	292	0,0000	4,830	4,824	
					2	04:52	292	0,0000	4,830		
					3	04:51	291	0,0000	4,813		
			40	Aberto	1	05:19	319	0,0000	5,276	5,276	
					2	05:19	319	0,0000	5,276		
					3	05:19	319	0,0000	5,276		
				Fechad o	1	04:36	276	0,0320	4,565	4,570	
					2	04:37	277	0,0315	4,581		
					3	04:36	276	0,0320	4,565		
				Ab. H2O	1	04:51	291	0,0000	4,813	4,802	
					2	04:50	290	0,0000	4,797		
					3	04:50	290	0,0000	4,797		
				22,6	Aberto	1	05:01	301	0,0000	4,979	4,979
						2	05:01	301	0,0000	4,979	
						3	05:01	301	0,0000	4,979	
		Fechad	1		05:06	306	0,0000	5,061	5,061		

5ª medição	69	6	o	2	05:06	306	0,0000	5,061	
				3	05:06	306	0,0000	5,061	
			Ab. H2O	1	04:54	294	0,0000	4,863	4,852
				2	04:53	293	0,0000	4,846	
				3	04:53	293	0,0000	4,846	
		40	Fechad o	1	04:43	283	0,0000	4,681	4,675
				2	04:43	283	0,0000	4,681	
				3	04:42	282	0,0000	4,664	
			Ab. H2O	1	04:24	264	0,0380	4,366	4,360
				2	04:23	263	0,0385	4,349	
				3	04:24	264	0,0380	4,366	
			Aberto	1	04:59	299	0,0000	4,945	4,934
				2	04:58	298	0,0000	4,929	
				3	04:58	298	0,0000	4,929	
			Fechad o	1	04:34	274	0,0330	4,531	4,537
				2	04:35	275	0,0325	4,548	
				3	04:34	274	0,0330	4,531	
			Ab. H2O	1	06:00	360	0,0000	5,954	5,960
				2	06:01	361	0,0000	5,971	
				3	06:00	360	0,0000	5,954	
6ª medição	81	22,6	Aberto	1	04:18	258	0,0410	4,267	4,278
				2	04:19	259	0,0405	4,283	
				3	04:19	259	0,0405	4,283	
			Fechad o	1	04:50	290	0,0000	4,797	4,791
				2	04:50	290	0,0000	4,797	
				3	04:49	289	0,0000	4,780	
			Ab. H2O	1	04:32	272	0,0340	4,498	4,504
				2	04:33	273	0,0335	4,515	
				3	04:32	272	0,0340	4,498	
		6	Fechad o	1	04:29	269	0,0355	4,449	4,443
				2	04:28	268	0,0360	4,432	
				3	04:29	269	0,0355	4,449	
			Ab. H2O	1	04:50	290	0,0000	4,797	4,791
				2	04:49	289	0,0000	4,780	
				3	04:50	290	0,0000	4,797	
		40	Aberto	1	06:15	375	0,0000	6,203	6,208
				2	06:15	375	0,0000	6,203	
				3	06:16	376	0,0000	6,219	

7ª medição	97	22,6	Fechad o	1	04:48	288	0,0000	4,764	4,769
				2	04:49	289	0,0000	4,780	
				3	04:48	288	0,0000	4,764	
			Ab. H2O	1	06:16	376	0,0000	6,219	6,219
				2	06:16	376	0,0000	6,219	
				3	06:16	376	0,0000	6,219	
		22,6	Aberto	1	04:31	271	0,0345	4,482	4,476
				2	04:30	270	0,0350	4,465	
				3	04:31	271	0,0345	4,482	
			Fechad o	1	04:40	280	0,0300	4,631	4,625
				2	04:39	279	0,0305	4,614	
				3	04:40	280	0,0300	4,631	
			Ab. H2O	1	05:20	320	0,0000	5,293	5,298
				2	05:20	320	0,0000	5,293	
				3	05:21	321	0,0000	5,309	
7ª medição	97	6	Fechad o	1	05:03	303	0,0000	5,012	5,006
				2	05:03	303	0,0000	5,012	
				3	05:02	302	0,0000	4,995	
			Ab. H2O	1	05:23	323	0,0000	5,342	5,331
				2	05:22	322	0,0000	5,326	
				3	05:22	322	0,0000	5,326	
		40	Aberto	1	07:12	432	0,0000	7,145	7,151
				2	07:13	433	0,0000	7,162	
				3	07:12	432	0,0000	7,145	
			Fechad o	1	04:57	297	0,0000	4,912	4,901
				2	04:56	296	0,0000	4,896	
				3	04:56	296	0,0000	4,896	
			Ab. H2O	1	07:31	451	0,0000	7,460	7,449
				2	07:30	450	0,0000	7,443	
				3	07:30	450	0,0000	7,443	
		22,6	Aberto	1	04:58	298	0,0000	4,929	4,923
				2	04:57	297	0,0000	4,912	
				3	04:58	298	0,0000	4,929	
			Fechad o	1	04:56	296	0,0000	4,896	4,896
				2	04:56	296	0,0000	4,896	
				3	04:56	296	0,0000	4,896	
			Ab. H2O	1	04:43	283	0,0000	4,681	4,686
				2	04:44	284	0,0000	4,697	

				3	04:43	283	0,0000	4,681	
8ª medição	109	6	Fechado	1	04:57	297	0,0000	4,912	4,901
				2	04:56	296	0,0000	4,896	
				3	04:56	296	0,0000	4,896	
			Ab. H2O	1	04:47	287	0,0000	4,747	4,752
				2	04:48	288	0,0000	4,764	
				3	04:47	287	0,0000	4,747	
		40	Aberto	1	06:48	408	0,0000	6,748	6,737
				2	06:47	407	0,0000	6,732	
				3	06:47	407	0,0000	6,732	
			Fechado	1	04:29	269	0,0355	4,449	4,460
				2	04:30	270	0,0350	4,465	
				3	04:30	270	0,0350	4,465	
			Ab. H2O	1	06:54	414	0,0000	6,848	6,837
				2	06:53	413	0,0000	6,831	
				3	06:53	413	0,0000	6,831	
		22,6	Aberto	1	04:51	291	0,0000	4,813	4,802
				2	04:50	290	0,0000	4,797	
				3	04:50	290	0,0000	4,797	
			Fechado	1	04:55	295	0,0000	4,879	4,868
				2	04:54	294	0,0000	4,863	
				3	04:54	294	0,0000	4,863	
			Ab. H2O	1	04:52	292	0,0000	4,830	4,830
				2	04:52	292	0,0000	4,830	
				3	04:52	292	0,0000	4,830	

▪ **Espectrofotometria UV/VIS**

Para a determinação da espectrofotometria UV/VIS foi necessário, inicialmente traçar um espectro. Foi utilizado biodiesel inicial como sendo o branco, e determinou-se o comprimento de onda para ser utilizado na determinação a absorvância UV/VIS.

Na Figura B.1 encontra-se o espectro obtido.

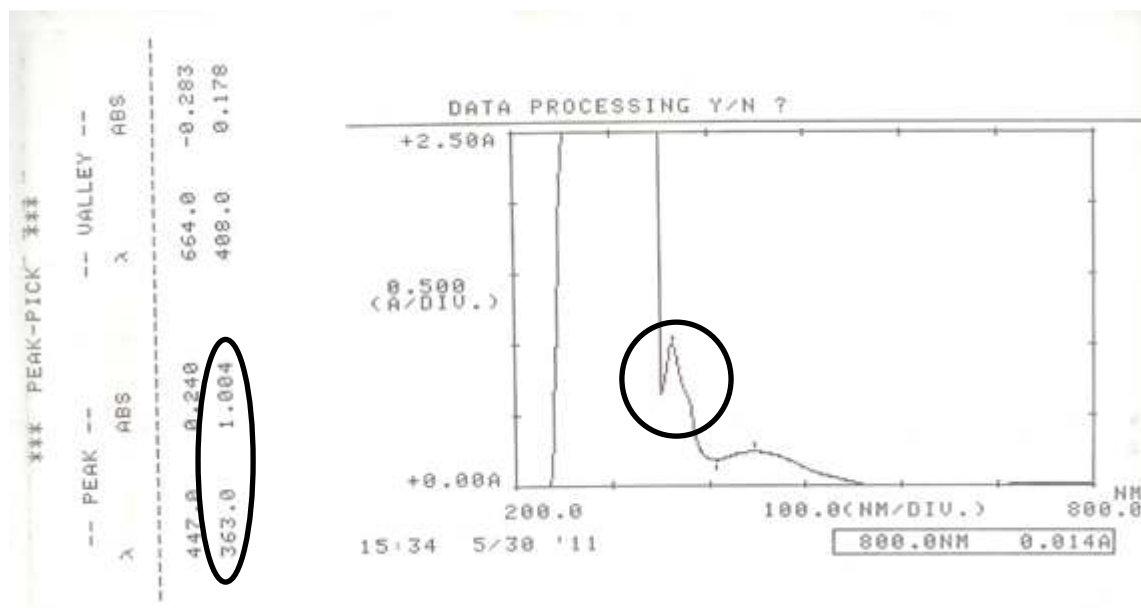


Figura B.1: Espectro obtido para a determinação da absorvância UV/VIS

Depois de analisado o espectro obtido escolheu-se o comprimento de onda de 363 nm para a determinação da absorvância.

Na Tabela B.8 estão os valores obtidos de absorvância para o comprimento de onda escolhido.

Tabela B.8: Valores obtidos da absorvância por espectrofotometria UV/VIS

	Tempo (dias)	Temperatura (°C)	Condições	Absorvância
Início	0			0,000
3ª medição	49	Frigorifico	Fechado	0,004
			Ab. H2O	0,048
		Banho	Aberto	1,121
			Fechado	0,065
			Ab. H2O	1,062
		Ambiente	Aberto	0,089
			Fechado	-0,040
			Ab. H2O	0,082
4ª medição	60	Frigorifico	Fechado	-0,046
			Ab. H2O	0,017
		Banho	Aberto	1,014
			Fechado	-0,007
			Ab. H2O	1,176
		Ambiente	Aberto	0,035
			Fechado	-0,076

5ª medição	74	Frigorifico	Ab. H2O	0,101
			Fechado	0,009
			Ab. H2O	0,011
		Banho	Aberto	1,039
			Fechado	0,064
			Ab. H2O	1,134
		Ambiente	Aberto	0,097
			Fechado	-0,067
			Ab. H2O	0,173
6ª medição	88	Frigorifico	Fechado	0,001
			Ab. H2O	0,078
		Banho	Aberto	1,313
			Fechado	0,113
			Ab. H2O	1,846
		Ambiente	Aberto	0,145
			Fechado	-0,017
			Ab. H2O	0,232
7ª medição	104	Frigorifico	Fechado	0,003
			Ab. H2O	0,106
		Banho	Aberto	1,180
			Fechado	0,197
			Ab. H2O	1,295
		Ambiente	Aberto	0,258
			Fechado	-0,049
			Ab. H2O	0,258
8ª medição	116	Frigorifico	Fechado	0,165
			Ab. H2O	0,345
		Banho	Aberto	1,314
			Fechado	0,197
			Ab. H2O	1,319
		Ambiente	Aberto	0,248
			Fechado	-0,083
			Ab. H2O	0,342

C. Variação da temperatura ambiente ao longo do tempo de armazenamento

Um dos parâmetros estudados foi a temperatura. Um dos grupos de armazenamento foi colocado à temperatura ambiente. No entanto esta apresentou variações ao longo do tempo de armazenamento.

A Tabela C.1 apresenta os valores apontados de temperatura ambiente ao longo do estudo.

Tabela C.1: Variações de temperatura ambiente ao longo do tempo de armazenamento

Data	Hora	Temperatura (°C)
08_04_2011	11:00	22,4
11_04_2011	11:25	19,6
	16:50	22,4
12_04_2011	10:30	19,5
	14:10	21,8
	16:15	22,9
14_04_2011	15:00	22,2
	16:00	22,6
15_04_2011	10:35	20,6
	12:30	22,4
	14:05	24,0
	14:30	24,5
	15:15	24,4
	16:30	24,8
	17:15	24,8
18_04_2011	11:15	21,8
	12:30	22,4
	14:50	23,3
	16:14	22,7
	17:10	22,4
	18:00	22,6
	19:00	21,9
19_04_2011	12:05	19,2
	16:50	18,8
20_04_2011	14:42	20,2
	16:00	20,9
	17:15	20,7
	18:30	19,9
	19:05	20,3

26_04_2011	10:35	20,6
	11:15	21,4
	12:55	22,9
	17:25	25,1
	19:40	24,3
29_04_2011	14:49	24,1
02_05_2011	10:56	19,3
03_05_2011	14:24	21,5
04_05_2011	10:07	19,4
05_05_2011	14:35	22,7
	16:10	23,5
	17:00	23,4
	19:00	23,0
	20:00	22,2
06_05_2011	14:55	23,4
	16:09	22,2
	19:38	21,5
09_05_2011	18:29	20,6
10_05_2011	11:40	20,1
11_05_2011	12:00	22,8
	13:00	22,8
	14:00	24,0
12_05_2011	11:55	23,7
	15:34	25,5
	16:37	24,8
	20:04	22,9
13_05_2011	13:15	23,2
	15:35	23,3
	16:15	23,5
	18:57	23,3
16_05_2011	15:40	25,8
	16:22	25,9
	19:16	25,4
20_05_2011	14:00	24
23_05_2011	12:25	22,5
	14:15	23,4
26_05_2011	10:50	23,6
30_05_2011	11:25	21,5
	20:15	23,3

31_05_2011	13:35	23,6
02_06_2011	13:15	23,3
	19:30	24,2
06_06_2011	19:40	23,5
07_06_2011	12:50	20,5
08_06_2011	08:30	18,6
	13:05	20,6
13_06_2011	16:30	23,8
15_06_2011	10:40	21,6
	12:10	22,2
	13:40	22,7
	14:40	23,3
	16:20	23,8
	17:00	24,0
	17:55	23,8
	20:35	22,7
16_06_2011	11:22	21,5
20_06_2011	08:40	20,8
22_06_2011	13:50	22,0
27_06_2011	13:20	23,3
28_06_2011	11:00	22,3
06_07_2011	12:15	22,2
07_07_2011	13:05	21,5
12_07_2011	15:40	22,8
	18:10	22,2
13_07_2011	11:25	21,0
	17:50	23,9
	20:00	22,7
14_07_2011	17:53	23,8
15_07_2011	16:10	25,5
18_07_2011	11:05	20,6
26_07_2011	16:13	24,8
28_07_2011	13:30	30,1
	Média	22,6

Na Tabela C.1 encontram-se assinaladas as temperaturas mais baixa e mais elevada (18,6 e 25,9 °C respectivamente) que foram apontadas.